Zwei neue Desmotropiefälle in der Triazolreihe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

zu Tübingen

vorgelegt von

HEINRICH STAHL

aus Stuttgart

STUTTGART 1904

Zwei neue Desmotropiefälle in der Triazolreihe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

zu Tübingen

vorgelegt von

HEINRICH STAHL

aus Stuttgart

AGAD

STUTTGART 1904

Von der Fakultät angenommen den 9. Mai 1904

Druck der Stuttgarter Vereinsbuchdruckerei

MEINEN LIEBEN ELTERN

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. DIMROTH im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. O. DIMROTH meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit.

Zugleich sei es mir gestattet, dem Leiter des Tübinger Laboratoriums, Herrn Professor Dr. W. WISLICENUS, für das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, bestens zu danken.

Theoretischer Teil.

Seit den Arbeiten von W. Wislicenus[1]) und Claisen[2]) ist es bekanntlich wiederholt gelungen, bei tautomeren Verbindungen die beiden von der Theorie vorausgesehenen Isomeren als solche zu isolieren; sehr häufig aber ist der Umlagerungsprozess ein so rascher, dass es nicht möglich ist, gesonderte Individuen zu erhalten. Es ist in solchen Fällen die beständigere der beiden Formen fassbar, während die unbeständigere nur in Derivaten oder Salzen erhalten werden kann. Von der Lösung des Problems, in allen Fällen voraussagen zu können, ob die Desmotropen darstellbar sein werden, sind wir noch sehr weit entfernt; es ist zurzeit noch Sache des Zufalls, ob bei einer Arbeit über Stoffe, welche zu tautomerer Umlagerung fähige Gruppen enthalten, das gewünschte Resultat, die Sonderdarstellung der desmotropen Formen, erreicht wird.

Will man der Lösung der Aufgabe, über die Beständigkeit beliebiger Gruppierungen sicheres vorherzusehen, näher kommen, so wird ein sehr mühsamer und langwieriger Weg notwendigerweise eingeschlagen werden müssen. Man wird nämlich grössere Reihen einander nahestehender tautomerer Verbindungen der Untersuchung zu unterwerfen haben, um zu sehen, in welcher Weise die Beständigkeit des einen oder anderen Isomeren durch Veränderung im Molekül

[1]) Ann. d. Chem. 291. S. 147.

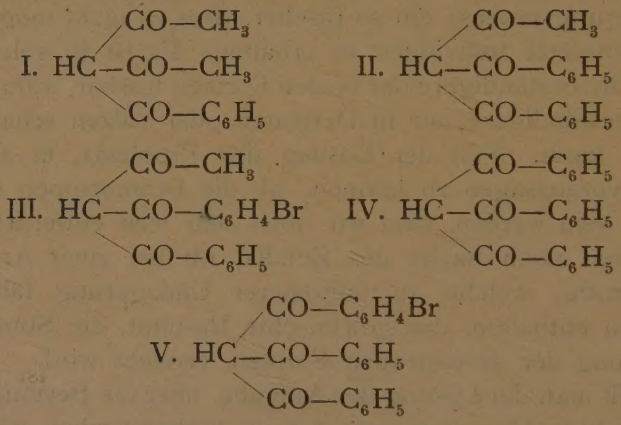
[2]) Ann. d. Chem. 277. S. 206; 291. S. 25.

beeinflusst wird. Lässt sich dann eine Regel finden, welche darüber Rechenschaft gibt, ob durch Substitution bestimmter Gruppen die Beständigkeit der Formen in einer genau definierten Weise beeinflusst wird, dann wird die Möglichkeit gegeben sein, Analogieschlüsse auf die Festigkeitsverhältnisse noch unbekannter Verbindungen zu ziehen.

Anliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu liefern.

Zunächst ist festzustellen, was bisher an systematischen Untersuchungen vorliegt über den Einfluss der Substitution auf die Beständigkeit desmotroper Formen.

Claisen[1]) hat eine Reihe von Triacylmethanen und ihre Enolformen einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, und zwar waren es Verbindungen, die hier in der Ketoform angeschrieben werden sollen:



Das Ergebnis war folgendes:

Benzoyldiacetylmethan (I) konnte nur in der Enol- oder α-Form erhalten werden; dieselbe besitzt keine Neigung, sich in die β- oder Ketoform zu verwandeln.

Dibenzoylacetylmethan (II) ist in beiden Formen erhältlich; die Ketoform erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung und scheint unbegrenzt lange haltbar zu sein.

[1]) Ann. 291. S. 25.

Die α-Verbindung geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 80—90° (unterhalb des Schmelzpunkts der β-Verbindung) rasch in β über. Beim Schmelzen verwandelt sich β zu reichlich $^3/_4$ in α.

Acetylbenzoyl-p-Brombenzoylmethan (III) wurde nur als Enol erhalten und konnte nicht umgelagert werden.

Von Tribenzoylmethan (IV) existieren wieder beide Isomere. Die Enolform lagert sich beim Stehen in festem Zustand oder beim Auflösen in Lösungsmitteln sehr rasch in die Ketoform um, welche den höheren Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit besitzt.

Vom p-Brombenzoyl-Dibenzoylmethan (V) ist die Enolform etwas beständiger, die Umlagerung in festem Zustand verläuft langsamer, und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich erst nach viel längerer Zeit die β-Verbindung aus, als beim Tribenzoylmethan.

Aus diesen Tatsachen leitet Claisen den Satz ab:[1]) »Die Neigung zur Bildung der Hydroxylform tritt um so mehr hervor, je negativer und je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acetylreste sind.«

Gegen diese Formulierung muss der Einwand gemacht werden, dass zwar die Brombenzoesäure stärker ist als die Benzoesäure, dass aber, wenigstens wenn man die durch die modernen physiko-chemischen Methoden erhaltenen Affinitätskonstanten zugrunde legt, die Essigsäure nicht stärker, sondern erheblich schwächer ist als die Benzoesäure. Die Affinitätskonstante der Benzoesäure ist 0,0060; die der Essigsäure 0,0018. Claisen hält dagegen den Acetylrest für stärker negativ als den Benzoylrest, legt also einen andern Massstab zugrunde.

Eine weitere Untersuchung, welche sich auf den Einfluss von Substituenten auf die Beständigkeit desmotroper Formen bezieht, sind die wichtigen Arbeiten von Hantzsch[2]) über die Nitroverbindungen.

---

[1]) Ber. 25. 1763. Ann. d. Chem. 277. 206.

[2]) Ber. 29. 699; 29. 2251; 32. 575; 32. 607.

Folgende Verbindungen sind untersucht worden:

I. $NO_2—CH_2—H$ II. $NO_2—CH_2—CH_3$
III. $NO_2—CH_2—C_6H_5$ IV. $NO_2—CH_2—C_6H_4Brp$
V. $NO_2—CH_2—C_6H_4—NO_2p$ VI. $NO_2—CH_2—CO—CH_3$
VII. $NO_2—CH_2—CO—C_6H_5$.

Hantzsch bezeichnet zum Unterschied von den echten Nitrokörpern oder β-Verbindungen die tautomeren Formen derselben von der Zusammensetzung $R—CH=N\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ als Isonitrokörper oder α-Verbindungen. Letztere entsprechen also den Enolformen, die ersteren den Ketoverbindungen der Claisenschen Arbeiten.

Nitromethan (I) ist nur in der β-Form isolierbar. In der mit 1 Molekül HCl versetzten wässrigen Lösung des Natriumsalzes ist das Isonitromethan vorhanden, was daraus geschlossen wird, dass die Lösung eine grössere Leitfähigkeit besitzt, als das in Lösung befindliche NaCl. Bei 0^0 schon nimmt die Leitfähigkeit sehr rasch ab, die Isomerisation ist nach 20 Minuten beendigt, und die Lösung zeigt nur noch die Leitfähigkeit des NaCl. Die α-Form ist also äusserst labil, in Lösung ist sie nur sehr kurze Zeit existenzfähig.

Auch vom Nitromethan (II) ist nur die β-Form bekannt, die α-Verbindung ist nicht erhältlich, doch lässt sie sich in wässriger Lösung des mit der äquivalenten Menge HCl versetzten Natriumsalzes scharf nachweisen, da die Lösung viel besser leitet als NaCl allein. Bei 0^0 wird der Wert der Leitfähigkeit nur langsam geringer und sinkt erst nach mehreren Stunden auf den des Chlornatriums herab. Bei 25^0 aber ist die Isomerisation in wenigen Minuten beendigt.

Phenylnitromethan (III). Aus dem Natriumsalz des Phenylnitromethans lässt sich durch Zusatz von Salzsäure die α-Form darstellen. Sie ist zum Unterschied von dem öligen echten Nitrokörper kristallisiert. Schmelzpunkt: 84^0. Doch ist auch hier die α-Verbindung noch äusserst labil. Schon beim Liegen an der Luft sinkt der Schmelzpunkt

mehr und mehr, und nach einigen Tagen hat sich die Substanz völlig in die β-Form umgewandelt. Rascher vollzieht sich die Umlagerung beim Erwärmen mit Lösungsmitteln; die alkoholische Lösung gibt nach dem Aufkochen schon keine Eisenchloridreaktion mehr. In Benzollösung geht die Umlagerung schon in der Kälte im Verlauf einer Stunde vor sich.

Vom p-Bromphenylnitromethan (IV) existieren beide Formen, die α-Form vom Schm. P. 90° und die β-Verbindung vom Schm. P. 60°. Man erhält die α-Form aus der Lösung des Natriumsalzes durch Fällen mit Salzsäure und kann sie aus kalter Benzollösung mit Petroläther auskristallisieren. Sie ist jedoch sehr labil und geht schon nach halbtägigem Aufbewahren in β über.

p-Nitrophenylnitromethan (V). Die α-Form ist isolierbar, geht aber beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch in die β-Form über. Ihr Schm. P. ist der des echten Nitrokörpers (91°). In festem Zustand bewahrt die α-Verbindung tagelang im Exsikkator ihre Eisenchloridreaktion, doch ist in Lösungen ihre Stabilität äusserst gering, indem die Eisenchloridreaktion sehr rasch abnimmt und schliesslich ganz verschwindet.

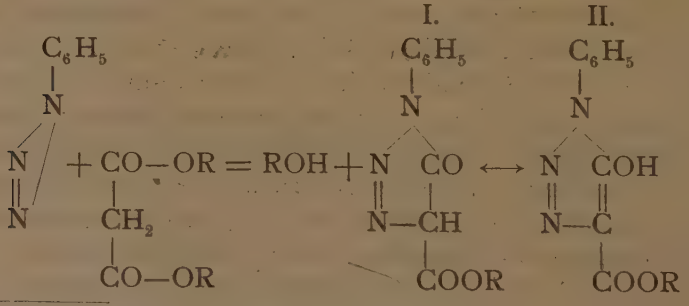
Nitroaceton[1]) (VI). Hier ist die α-Form in freiem Zustand nicht erhältlich, sondern nur in Form von Salzen. Die β-Verbindung ist stabil und ein Öl, dessen wässrige Lösung sauer reagiert und mit $FeCl_3$ rot gefärbt wird. In wässrigen Lösungen ist also die α-Form vorhanden.

Nitroacetophenon (VII). Der echte Nitrokörper ist ölig, die α-Form dagegen kristallisiert. Schm. P. 180°. Sie ist ziemlich beständig und eine starke Säure, an Stärke der Benzoesäure gleich. Aus 30° warmem Wasser ist sie in Kristallnadeln erhältlich, bei höherer Temperatur jedoch tritt Zersetzung ein. In festem Zustand und verschlossen ist sie beliebig lange haltbar. Die ölige β-Form geht beim Stehen in die α-Verbindung über, indem sie fest wird. Es scheint also hier die α-Form die stabilere zu sein.

[1]) Für Nitroaceton und Nitroacetophenon vergl. Lucas, Ber. 32. 600.

Vergleicht man diese Nitroverbindungen in bezug auf die Beständigkeit der α- und β-Form miteinander, so sieht man, dass mit Zunahme des sauren Charakters die Stabilität der Isonitroverbindungen zunimmt. Hantzsch[1]) spricht sich daher über die Stabilitätsverhältnisse der Nitro- resp. Isonitrokörper NO_2-CH_2-R folgendermassen aus: »Ist $R = CH_3$ oder C_nH_{2n+1}, so ist der freie Isonitrokörper nicht isolierbar, seine Stabilität ist auch in wässriger Lösung gering, seine Isomerisationsgeschwindigkeit zur normalen Form sehr gross. Ist $R = C_6H_5$ oder ein Benzolrest, so sind die Isonitrokörper in fester Form isolierbar, bleiben aber immer noch sehr labil. Einführung von Br oder NO_2 in die p-Stellung vermehrt die Stabilität der Isoform und schliesslich werden durch den Eintritt eines Carbonyls die Isonitroformen die begünstigteren.» »Die Isonitrokörper ordnen sich hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge, wie hinsichtlich ihrer Stabilität. Die labilsten Isonitrokörper sind die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren.«

Die nachfolgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit desmotropen Verbindungen der Triazolreihe. Von O. Dimroth[2]) ist festgestellt worden, dass der aus Diazobenzolimid und Malonsäureester entstehende 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester in 2 desmotropen Formen zu existieren vermag, die durch gute Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.



[1]) Ber. 32. 611. — [2]) Ber. 35. 4041.

Der Ketoester (I) bildet schöne gelbe Kristalle und ist ein neutraler Körper. Er löst sich nicht in verdünnten Alkalien und Alkalikarbonaten, durch Natriumaethylat jedoch wird er in ein in Alkohol schwer lösliches Natriumsalz verwandelt. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht der ursprüngliche Körper wieder aus, sondern man erhält weisse Kristalle, welche andere Eigenschaften besitzen und den Enolester vorstellen. Der Ketoester lässt sich aus organischen Lösungsmitteln umkristallisieren, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Der Enolester (II) besteht aus feinen, weissen Kristallen, enthält 1 Molekül Kristallwasser und hat die typischen Eigenschaften einer Säure. Er löst sich momentan in verdünnten Alkalien und Alkalikarbonaten und lässt sich mit $^1/_{10}$ norm. KOH unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator scharf einbasisch titrieren. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine dunkelrote Färbung. Beim Liegen im trockenen Zustand lagert sich der vom Kristallwasser befreite Enolester unter Gelbfärbung allmählich in den Ketoester um (aber erst im Verlauf mehrerer Monate); rascher geht die Umlagerung beim Auflösen, momentan beim Schmelzen vor sich.

Durch eine einfache Titration ist es möglich, den Enolester neben dem Ketoester quantitativ zu bestimmen.[1]) Starke Säuren machen bekanntlich aus einer Lösung von Jodkali und jodsaurem Kali die äquivalente Menge Jod frei:

$$6HCl + KJO_3 + 5KJ = 6J + 6KCl + 3H_2O.$$

Wie die Salzsäure wirkt auch der Enolester; man kann also in obiger Formel an Stelle von 6 HCl 6 Moleküle Enolester setzen. Bringt man daher eine enolesterhaltige Lösung in eine Lösung von jodsaurem Kali und Jodkali, so scheidet sich die äquivalente Menge Jod aus und diese kann mit $^1/_{10}$ norm. oder genauer mit $^1/_{50}$ norm. Natrium-

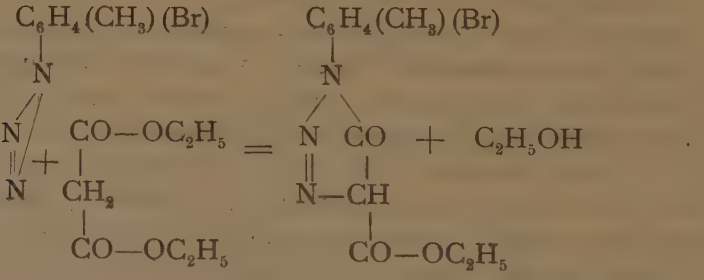
[1]) Private Mitteilung von O. Dimroth. Publikation erfolgt in Bälde in Liebigs Annalen.

thiosulfatlösung titriert werden. Der Ketoester wirkt auf jodsaures Kali und Jodkali nicht ein, stört also durch seine Anwesenheit die Bestimmung des Enolesters nicht.

Diese Titration gibt die Möglichkeit an die Hand, in Lösungsmitteln die Umlagerungsgeschwindigkeit des Enolesters in den Ketoester genau zu bestimmen und den Gleichgewichtszustand zwischen beiden in Lösungsmitteln nachzuweisen.

Es sollten nun Verbindungen untersucht werden, welche dem Phenyloxytriazolkarbonsäureester nahestehen, und zwar wurde der Tolyl- und der Bromphenyloxytriazolkarbonsäureester gewählt. Die Aufgabe war, festzustellen, wie der Eintritt der Methylgruppe resp. des Bromatoms auf die Beständigkeit der desmotropen Formen einwirkt. Dabei liess sich der Begriff »Beständigkeit« hier präziser formulieren, als das in andern Fällen möglich war, da die Umlagerungsgeschwindigkeit des Enols in den Ketoester gemessen und die so gewonnenen Zahlengrössen zum Vergleich herangezogen werden konnten. Ferner konnte die Acidität der Enole durch Leitfähigkeitsbestimmungen gemessen werden.

Die Kondensation von Diazotolyl- resp. Bromdiazobenzolimid mit Malonsäureester verläuft völlig analog der Kondensation von Diazobenzolimid mit Malonsäureester.



Da die Kondensation mit Hilfe von Natriumaethylat ausgeführt wird, so erhält man als erstes Produkt ein Natriumsalz, aus dessen wässeriger Lösung durch überschüssige Salzsäure die unreine Enolform ausgefällt wird. Diese wird

durch Digestion mit heissem Wasser in den Ketoester umgelagert, welcher durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Will man den Enolester herstellen, so geht man von dem reinen Natriumsalz aus, das aus dem Ketoester durch Eintragen in Natriumäthylatlösung leicht erhalten werden kann, und fällt die wässrige Lösung desselben mit überschüssiger verdünnter Salzsäure aus.

Sowohl beim Tolyl- als beim Bromphenyloxytriazolkarbonsäureester gelang es leicht, beide desmotrope Formen herzustellen. Sie zeigten in ihrem Verhalten grosse Analogie mit dem Phenyloxytriazolkarbonsäureester.

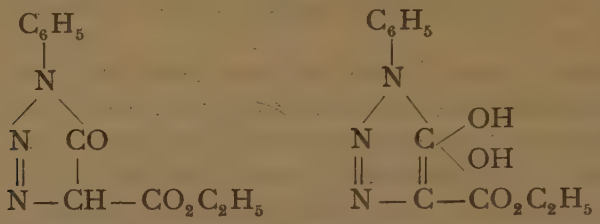
Die Ketoester sind gelbe, gut kristallisierende, neutrale Verbindungen, in trockenem Zustand sehr stabil, in ihrem chemischen Verhalten ziemlich indifferent. Durch verdünnte Alkalien und Alkalikarbonatlösungen werden sie nicht gelöst, durch Natriumäthylat werden sie in die Natriumsalze der entsprechenden Enolformen umgewandelt. Die alkoholische Lösung der Ketoester gibt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung.

Ganz anders verhalten sich die Enolester: Sie sind weisse, fein kristallinische Verbindungen, welche sich schon in trockenem Zustand ziemlich rasch in die entsprechenden Ketoformen umlagern; sie sind typische einbasische Säuren, durch verdünnte Alkalien und Alkalikarbonatlösungen werden sie momentan gelöst und lassen sich mit $^1/_{10}$ norm. KOH leicht titrieren. Die alkoholischen Lösungen werden durch Eisenchloridlösung rotbraun gefärbt.

In einigen Punkten unterscheiden sich die beiden neuen Enole wesentlich von der Enolform des Phenyloxytriazolkarbonsäureesters:

1. Im Kristallwassergehalt: Während letzterer 1 Molekül Kristallwasser enthält, welches nicht entfernt werden kann, ohne dass teilweise Ketisierung eintritt, sind die beiden neuen Enole vollständig wasserfrei. Dieser

Umstand ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil man durch das Vorhandensein des Wassermoleküls im Phenyloxytriazolkarbonsäureester im Zweifel sein konnte, ob überhaupt hier wirklich Desmotropie vorliegt und ob etwa nicht die sogen. Enolform als Hydrat des Ketoesters zu betrachten ist, wie folgende Formeln zeigen:



Durch das Fehlen des Kristallwassers im Tolyl- und Bromphenyloxytriazolkarbonsäureester ist dieser Zweifel gehoben und der Beweis geliefert, dass hier richtige Desmotropie vorliegt. Das im Phenyloxytriazolkarbonsäureester vorhandene Wasser ist also Kristall- und nicht Hydratwasser.

2. In der Acidität: Wie aus den Leitfähigkeitsbestimmungen, welche mit dem Phenylenolester[1]) sowohl als mit dem Tolyl- und Bromphenylenolester ausgeführt wurden, hervorgeht, liegt die Dissociationskonstante des Phenylesters gerade in der Mitte zwischen der des Tolyl- und der des Bromphenylesters. Letzterer ist eine etwas stärkere, ersterer eine etwas schwächere Säure als der Phenylenolester.

Tolylenolester . . . K = 1,0.
Phenylenolester . . K = 1,5.
Bromphenylenolester K = 2,0.

3. In der Beständigkeit: Der Phenylenolester ist in trockenem Zustand ziemlich stabil und lässt sich gut einige Tage aufbewahren, ohne dass eine Veränderung wahrzunehmen wäre. Anders verhalten sich Tolyl- und Bromphenylenolester. Diese lagern sich beim Liegen in trockenem Zustand rasch in den Ketoester um. Der Tolylenolester ist

[1]) Private Mitteilung von O. Dimroth.

etwas haltbarer, als der Bromphenylenolester. Ersterer löst sich nach Verlauf von 2 Tagen noch klar in verdünnter Sodalösung, letzterer hat sich nach dieser Zeit schon teilweise in Ketoester verwandelt und ist dann nicht mehr klar löslich in verdünnten Alkalien. Nach Ablauf von etwa 5 Tagen sind beide schon zum grössten Teil in Ketoester umgelagert, was schon an der Gelbfärbung der Substanz deutlich zu erkennen ist.

Noch schneller als beim Liegen in trockenem Zustand lagern sich die Enolester beim Schmelzen und Auflösen in die entsprechenden Ketoformen um. Beim Schmelzpunkt des Enolesters tritt momentan der Übergang in die Ketoform ein, die Masse wird wieder fest und schmilzt zum zweitenmal, wenn der Schmelzpunkt des betreffenden Ketoesters erreicht ist.

In Lösungsmitteln gehen die Enolester mehr oder weniger rasch in die Ketoester über und zwar ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in hohem Masse abhängig von der Temperatur und steht in eigentümlichem Zusammenhang mit der Art des angewandten Lösungsmittels. Man kann die Enolester aus Lösungsmitteln also nicht umkristallisieren, es findet dabei immer Umlagerung in die stabile Ketoform statt. Da durch die oben angeführte Titriermethode die Menge des Enolesters neben dem Ketoester bestimmt werden kann, so konnten sowohl mit dem Phenylenolester[1]) als mit dem Tolyl- und Bromphenylenolester Versuche über die Umlagerungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt werden. Das Resultat war, dass sich Phenyl- und Tolylenolester etwa gleich rasch in die Ketoform umlagerten, während sich die Umlagerung des Bromphenylenolesters in den Ketoester in allen Lösungsmitteln, welche zur Untersuchung gelangten, viel rascher vollzog, und zwar etwa in dem Verhältnis von 4 : 1.

[1]) Private Mitteilung von O. Dimroth.

Die Bromphenylenolform ist also in Lösungsmitteln sowohl als in trockenem Zustand (wie oben angegeben) bedeutend unbeständiger als Tolyl- und Phenylenolester, in diesem Falle der Desmotropie findet daher der Claisensche Satz keine Bestätigung, da mit Zunahme der Acidität nach Claisen grössere Beständigkeit der Enolform zu erwarten gewesen wäre.

Die Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit wurden in folgender Weise ausgeführt:

In den auf die bestimmte Temperatur vorgewärmten Thermostaten wurde die Lösung des Enolesters in dem betreffenden Lösungsmittel eingestellt, und nachdem sie konstante Temperatur angenommen hatte, mit einer abgemessenen Menge der Lösung eine Bestimmung des Enolgehaltes ausgeführt, indem man sie in eine Mischung von jodsaurem Kali und Jodkali eingoss und sofort mit $^1/_{50}$ norm. Natriumthiosulfat am Schluss unter Zusatz von Stärkelösung als Indikator bis zur Entfärbung titrierte. Diese Messungen wurden im Verlauf bestimmter Zeitabschnitte wiederholt, wobei je nach der Umlagerungsgeschwindigkeit der Gehalt an Enol in mehr oder weniger kurzer Zeit abnahm. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die in Reaktion tretende Menge abhängig von der räumlichen Konzentration, und so ging auch mit Abnahme des Enolgehaltes die Umlagerung immer langsamer von statten. Es mussten also nach Verlauf einiger Zeit die Messungen in immer grösseren Zeitabschnitten ausgeführt werden. Aus den erhaltenen Zahlen konnten dann nach Massgabe der für die monomolekulare Reaktion geltenden Formel die Umlagerungsgeschwindigkeiten in der Zeiteinheit berechnet werden.

Bei der Umlagerung in Wasser konnten leider trotz verschiedener Versuche keine übereinstimmenden Konstanten erhalten werden, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass durch die Ausscheidung des sich bildenden Ketoesters Störungen im Reaktionsverlauf verursacht wurden. Man setzte zwar, um diese Störungen zu ver-

hindern, von Anfang an etwas feingepulverten Ketoester zu, wodurch die Bildung einer übersättigten Lösung hätte ausgeschlossen werden sollen.

Ein Vergleich der angegebenen Zahlen führt zu dem Schluss, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit in ausserordentlich starkem Masse von der Art des Lösungsmittels beeinflusst wird. Ordnet man die Lösungsmittel nach der Beschleunigung der Umlagerung an, so erhält man folgende Reihe:

Wasser — Methylalkohol — Äthylalkohol — Aceton, wobei Wasser die Umlagerung am wenigsten, Aceton am meisten begünstigt.

Vergleicht man damit die dissozierende Wirkung dieser Lösungsmittel, so bemerkt man, dass sie in derselben Reihenfolge, nämlich vom Wasser zum Aceton abnimmt, dass also das am meisten dissozierend wirkende Wasser die Umlagerung hemmt, das am wenigsten dissozierende Aceton dieselbe fördert. Daraus dürfte wohl der Schluss berechtigt sein, dass es bei diesen Desmotropiefällen der nicht dissozierte Teil der Substanz ist, welcher die Umlagerung erfährt.

In verschiedenen Arbeiten ist schon der Einfluss des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit tautomerer Formen untersucht worden, doch konnten dabei die Messungen nicht so quantitativ ausgeführt werden, wie in dem vorliegenden Fall.

Das Enol wurde sonst mit Hilfe der Eisenchloridreaktion auf kolorimetrischem Wege quantitativ bestimmt, denn W. Wislicenus[1]) fand, dass in demselben Volumen einer Lösung die Intensität der Färbung mit einer stets gleich grossen Menge Eisenchloridlösung der Menge des vorhandenen Enols proportional ist. Bei seinen Untersuchungen über Formylphenylessigester[2]), welcher in 2 desmotropen Formen, nämlich als

[1]) Ann. d. Chem. 291. S. 175.

[2]) Ann. d. Chem. 291. S. 147.

$$CHO-CH(C_6H_5)-CO_2-C_2H_5$$

und als

$$CHOH=C(C_6H_5)-CO_2-C_2H_5$$

auftritt, fand W. Wislicenus, dass die dissozierende Kraft des Lösungsmittels einen Einfluss auf das Verhältnis von α zu β ausübte, und zwar herrschte in verdünnt alkoholischen Lösungen die β-Form vor, in Chloroform und Benzol dagegen die α-Form. Äther stand in seiner Wirkung in der Mitte zwischen diesen beiden Lösungsmitteln.

Ferner begünstigen nach W. Wislicenus[1]) dissozierend wirkende Lösungsmittel bei folgenden Verbindungen die β-, d. h. Ketoform: Formylbernsteinsäureester, Formylphenylessigester, Formylmalonsäureester, α-Phenylacetessigester und Acetessigester.

Stobbe[2]) und verschiedene andere Forscher haben den Einfluss der Lösungsmittel auf die Umlagerung desmotroper Verbindungen genau studiert. Stobbe kommt zu dem Schluss, dass die Lösungsmittel mit dissozierenden Eigenschaften (sauerstoffhaltige: Wasser, Alkohol) beschleunigend auf die Enolisierung neutraler Ketoformen und auf die Ketisierung acider Enolformen wirken. Folgende neutrale Ketoformen werden nach Stobbe durch dissozierende Flüssigkeiten schnell, durch nicht dissozierende langsam enolisiert: Imid, Alkylimid und Anil des Dikarboxyglutakonsäureesters, das β-Acetyldibenzoylmethan, der β-Formylphenylessigester, β- und γ-Diacetbernsteinsäureester, die 3 β-Benzilidenbisacetessigester, der Diketopentamethylenkarbonsäureester.

Acide Enolformen, welche durch dissozierende Flüssigkeiten schnell, durch nicht dissozierende langsam ketisiert werden, sind: α-Acetyldibenzoylmethan, α-Tribenzoylmethan, α-Mesityloxydoxalester, α-Formylphenylessigester, α-Phenylnitromethan, α-p-Bromphenylnitromethan, α-Dibenzoylbernsteinsäureester und α_1-Benzilidenbisacetessigester.

[1]) Ber. 32. 2837.

[2]) Ann. d. Chem. 326. S. 347.

Auch Hantzsch[1]) hat bei den Nitrokörpern die Umlagerungsgeschwindigkeit der Isonitrokörper in Nitrokörper in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, dass dissozierend wirkende Lösungsmittel die Isomerisation am meisten beschleunigen und zwar in folgender Reihenfolge: Wasser — Alkohol — Äther — Benzol — Chloroform.

Alle diese Resultate stehen in direktem Gegensatz zu dem Einfluss der Lösungsmittel auf die 3 desmotropen Verbindungen der Triazolreihe, ein Beweis, wie auf dem Gebiet der Desmotropie Analogieschlüsse leicht zu Trugschlüssen führen können.

Dass auch die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von Enol- in Ketoform ausübt, geht deutlich aus dem Vergleich der Zahlen hervor, welche die Umlagerungsgeschwindigkeit in Alkohol bei 25^0 und bei 0^0 angeben. Bei 25^0 lagern sich in Äthylalkohol beide Enolformen etwa 50mal rascher um, als bei 0^0.

Von Salzen der Enolester wurden hergestellt:

1. Natriumsalze.

Das schon oben erwähnte Natriumsalz bildet das einzige Mittel, aus dem Ketoester den Enolester zu erhalten. Durch Natriumäthylat wird der Ketoester enolisiert.

2. Silbersalze

dienten zur Herstellung der Methylierungs- und Benzoylierungsprodukte.

3. Ammoniumsalze.

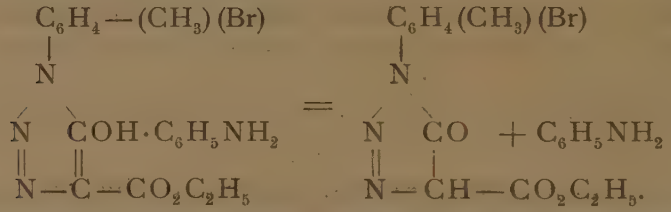
Die Enole sind, wie schon erwähnt, echte einbasische Säuren, sie müssen also nach Hantzsch[2]) in nicht dissozierend wirkenden Lösungsmitteln (wie Benzol oder Äther) durch Einleiten von trockenem Ammoniak sofort Ammoniumsalze geben, während die Ketoformen als Pseudosäuren dazu nicht imstande sind. Dieser Satz hat sich

[1]) Ber. 29. 2251.
[2]) Ber. 32. 3089.

auch bei den vorliegenden desmotropen Formen bestätigt. Die Enolester geben beim Einleiten von getrocknetem Ammoniak in die benzoligen Lösungen sofort einen Niederschlag der betreffenden Ammonsalze, bei den Ketoestern dagegen tritt erst nach mehrtägigem Stehen Bildung des Ammonsalzes ein.

4. Salze mit Anilin, Phenylhydrazin, Benzidin, Tolidin und Dianisidin.

Diese Salze sind einfache Additionsprodukte, die einsäurigen Basen Anilin und Phenylhydrazin addieren 1 Mol. Enolester, die zweisäurigen (Benzidin, Tolidin und Dianisidin) nehmen 2 Mol. Enolester auf. Die Salze müssen in der Kälte hergestellt werden, da sie sich beim Kochen teilweise zersetzen in den Ketoester und die freie Base. Z. B.



Beim Kochen dieser Enolsalze mit Alkohol tritt ein Gleichgewichtszustand ein, indem in siedender Lösung zugleich vorhanden sind: Ketoester, freie Base und Enolsalz:

$$\text{Enolsalz} \rightleftarrows \text{Base} + \text{Ketoester}.$$

Lässt man eine solche Lösung rasch erkalten, so scheidet sich der entstandene Ketoester vermöge seiner Schwerlöslichkeit ab und es kann aus der Menge des abgeschiedenen Ketoesters ein Schluss auf den Gleichgewichtszustand in siedender Lösung gezogen werden. Während Na OH und auch NH_3 ihn vollständig und relativ rasch in das Salz des Enols zu verwandeln imstande sind, ist diese Umwandlung bei den schwächeren Basen (Anilin, Phenylhydrazin, Benzidin etc.) eine sehr langsame, sie vollzieht sich bei Zimmertemperatur mit ausserordentlicher Trägheit

und wird erst in siedender Lösung einigermassen beschleunigt. Zudem ist hier die Enolisierung sehr unvollständig, es wird ihr die Wage gehalten durch die Tendenz des Enols, sich in den beständigen Ketoester zu verwandeln.

Es wurden in alkoholischer Lösung durch die äquivalente Menge Anilin beim Tolylester etwa 10%, beim Bromphenylester etwa 3% des Ketoesters in das Enolsalz übergeführt.

Durch Phenylhydrazin wurden beim Tolylester etwa 20%, beim Bromphenylester ca. 8%;

durch Benzidin beim Tolylester etwa 8%, beim Bromphenylester etwa 3%;

durch Tolidin beim Tolylester etwa 10%; durch Dianisidin beim Tolylester etwa 8% des Ketoesters in die entsprechenden Enolsalze übergeführt.

Es erscheint darnach Phenylhydrazin als die stärkste Base, ihm folgt Anilin und Tolidin, zuletzt Benzidin und Dianisidin.

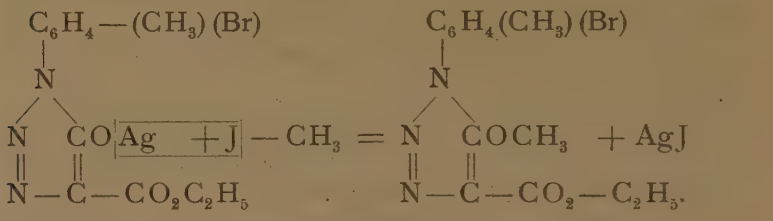
Diese Versuche mit den verschiedenen Basen wurden besonders durch folgende Erwägung veranlasst: O. Dimroth[1]) fand nämlich, dass die Ketoform des Phenyloxytriazolkarbonsäureesters sich mit Tolidin zu einer Verbindung zu vereinigen vermag, welche durch Addition von 1 Mol. Tolidin und 2 Mol. Ketoester entsteht, welche also isomer ist mit dem Tolidinsalz des Enolesters; Benzidin und Dianisidin gaben jedoch keine entsprechenden Verbindungen. Da es eine wohl noch nirgends beobachtete Erscheinung ist, dass 2 desmotrope Formen mit einem bestimmten Reagens isomere Verbindungen geben, hatte es Interesse zu versuchen, ob ähnliche Körper auch beim Tolyl- resp. Bromphenylketoester zu erhalten sind. Es wurde also versucht, den Tolyl- resp. Bromphenylketoester mit diesen Basen auf die verschiedenste Weise, in der

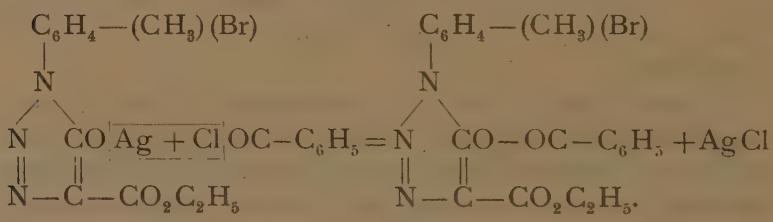
[1]) Private Mitteilung von O. Dimroth.

Kälte und in der Wärme, in Reaktion zu bringen; das Resultat aber war ein negatives. Man erhielt keine Verbindung des Ketoesters mit irgend einer der Basen.

Methylierung und Benzoylierung.

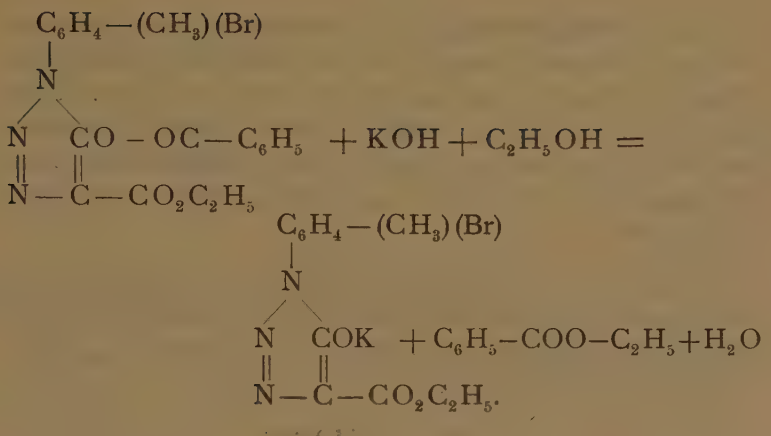
Durch Behandeln der Silbersalze mit Jodmethyl resp. Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhielt man die Methylierungs- resp. Benzoylierungsprodukte, welche als Abkömmlinge der Enolester zu bezeichnen sind.





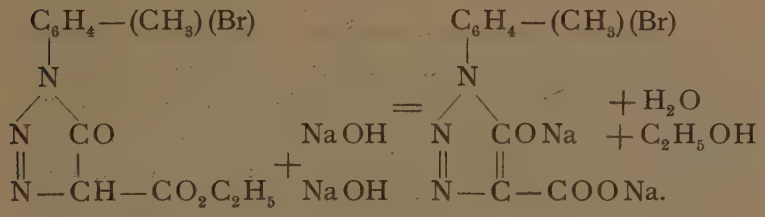
Dass die Methyl- resp. Benzoylgruppe an den Sauerstoff gebunden ist, geht aus der Analogie mit dem methylierten und benzoylierten Phenylenolester hervor, bei welchem durch O. Dimroth der Beweis geliefert wurde, dass die Substitution am Sauerstoff erfolgt.

Die Benzoylverbindung wird schon in der Kälte durch alkoholisches Kali verseift unter Bildung von Benzoesäureäthylester und Abscheidung des Kalisalzes der Enolform. Wäre die Benzoylgruppe an den Kohlenstoff gebunden, so könnte sie nicht leichter verseifbar sein als die Karbäthoxylgruppe, welche erst durch längeres Kochen in wässeriger Lösung abgespalten wird.

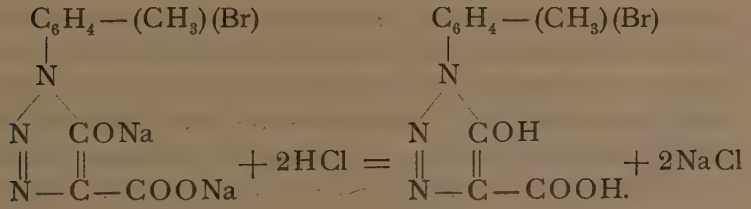


Verseifung der Ketoester.

Durch längeres Kochen der Ketoester mit wässrigen Alkalien tritt Verseifung ein und man erhält zunächst die entsprechenden Dialkalisalze.

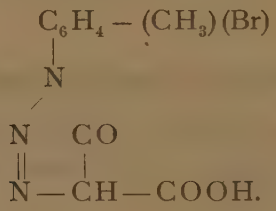


Aus diesen Salzen erhält man durch Fällen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte die entsprechenden Enolsäuren:



Die so hergestellte Tolylenolsäure enthält 1 Molekül, die Bromphenylenolsäure 2 Mol. Kristallwasser. Beide sind 2basische Säuren und lassen sich mit $^1/_{10}$ norm. KOH und Phenolyhtalein als Indikator scharf 2basisch titrieren. Die Enolsäuren sind sehr unbeständig, verlieren beim Aufbewahren Kohlensäure und lagern sich leicht in die Ketosäuren um.

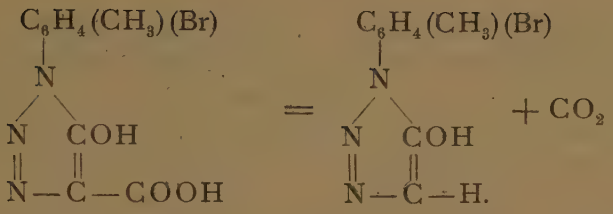
Fällt man die Lösungen der Dinatriumsalze mit konz. Salzsäure und zieht mit Äther aus, so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren gelbe Kristalle der entsprechenden Ketosäuren.



Sie sind bedeutend beständiger als die Enolsäuren, und lassen sich einbasisch titrieren. Erhitzt man die Ketosäuren mit 2 Mol. $^1/_{10}$ norm. KOH und einem bestimmten Überschuss desselben einige Zeit auf dem Wasserbad unter Abschluss von Kohlensäure, so lagern sie sich in die Dikaliumsalze der Enolsäuren um und man kann das im Überschuss zugesetzte Alkali mit $^1/_{10}$ norm. HCl zurücktitrieren.

Spaltung der Enolsäuren mit Wasser.

Wenn man die Enolsäuren mit Wasser zum Sieden erhitzt, so findet heftige Kohlensäureentwicklung statt. Die Enolsäure verwandelt sich dabei in eine schaumige Masse, welche sich oben auf der Flüssigkeit zusammenballt. Dieselbe gibt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung, und aus der Analyse ersieht man, dass das zu erwartende Oxytriazol entstanden ist.



Die Oxytriazole sind einbasische Säuren, lassen sich einbasisch titrieren und lösen sich leicht in verdünnten Alkalien auf.

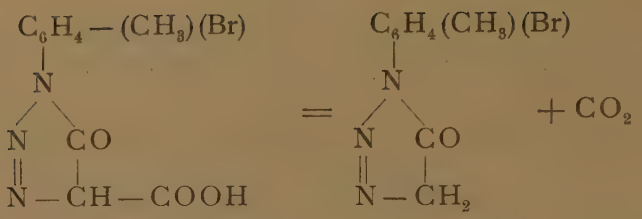
Wenn man die Mutterlauge, welche man durch Abfiltrieren des Oxytriazols erhält, eindampft, so scheidet sich ein Körper aus, welcher sich ganz anders als das Oxytriazol verhält und sich identisch erweist mit dem Produkt der Zersetzung der Ketosäure mit Wasser, dem Glycolsäureanilid. Dieses entsteht aber nur in untergeordneter Menge, das Hauptprodukt bei der Zersetzung der Enolsäure mit Wasser ist das Oxytriazol.

Spaltung der Ketosäuren mit Wasser.

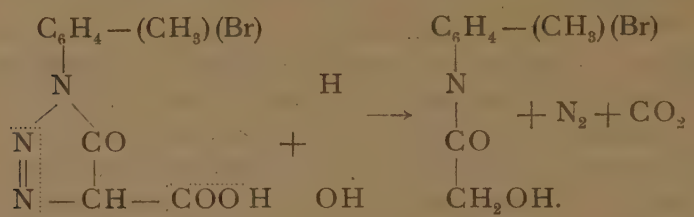
Ganz anders verhalten sich die Ketosäuren beim Erhitzen mit Wasser. Erwärmt man die Ketosäure unter denselben Bedingungen wie die Enolsäure mit Wasser auf 100°, so tritt unter lebhafter Gasentwicklung Lösung ein, und aus der heissen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Nadeln eines weissen Körpers ab, dessen Analyse aber nicht mit der des erwarteten Triazolons übereinstimmt. Man findet einen viel geringeren Gehalt an Stickstoff und die Verbrennung gibt folgende Bruttoformeln an:

$$C_9H_{11}NO_2 \text{ resp. } C_8H_8NO_2Br.$$

Diese Zusammensetzung stimmt auf der Glycolsäure-p-toluid resp. -p-bromanilid. Es findet also bei der Zersetzung der Ketosäuren mit Wasser nicht nur Kohlensäureabspaltung statt,



sondern es tritt weitergehende Zersetzung des Moleküls ein. Der Vorgang ist folgendermassen zu formulieren:



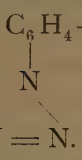
Dass in der Tat die Anilide der Glycolsäure entstanden waren, ergab sich ausser durch die Analyse auch durch Spaltung der Anilide mit Salzsäure. Man erhielt nach dem Kochen mit Salzsäure und nachherigem Übersättigen mit Na OH das p-Toluidin resp. das p-Bromanilin, Körper, welche durch ihren bekannten Schmelzpunkt und die Isonitrilreaktion leicht zu identifizieren waren.

Der Umstand, dass man aus der Enolsäure durch Erhitzen mit Wasser leicht zu dem Oxytriazol kommt, dass man aber aus der Ketosäure das Triazolon nicht erhält, lässt den Schluss zu, dass das Phenyltriazolon (die Ketoform) ein höchst unbeständiger Körper ist. Der Ersatz der Karbäthoxylgruppe durch H dreht also die Stabilitätsverhältnisse der desmotropen Formen völlig um. Bei den Karbonsäureestern ist die Enolform labil und besitzt in ausgesprochenstem Masse die Tendenz, sich zu ketisieren; bei den karboxylfreien Verbindungen dagegen ist nur das Enol existenzfähig, es liegt nicht die geringste Neigung vor, sich in die isomere Ketoverbindung umzulagern.

Weder bei der Ketosäure noch bei der Enolsäure verläuft übrigens die Zersetzung mit Wasser ganz glatt; es ist stets schwacher Isonitrilgeruch wahrzunehmen, was auf weitergehende Zersetzung im Molekül schliessen lässt.

Experimenteller Teil.

Diazotolylimid.[1])



Das nach dem E. Fischerschen[2]) Verfahren aus 200,0 p-Toluidin erhaltene Tolylhydrazinchlorhydrat wurde mit $1^1/_2$ Liter Wasser zu einem feinen Brei angerührt, in einer Kältemischung und durch Einwerfen von Eisstücken gut gekühlt und mit einer Lösung von 130,0 Natriumnitrit (= 1 Molekül) in 260,0 Wasser langsam versetzt, bis mit Hilfe von Jodkalistärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen war. Es trat auf Zusatz von $NaNO_2$ weisse, milchige Trübung ein, und bald schieden sich gelbe Kristallmassen der Nitrosoverbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nachdem genügend Natriumnitrit zugesetzt war, gab man noch 95,0 konzentrierte Salzsäure (= $^1/_2$ Molekül) zu, um die Nitrosoverbindung in das Imid überzuführen, welches sich als halberstarrte braune Masse auf der Flüssigkeit abschied. Den Hauptteil der wässerigen Lösung zog man mit einem Heber ab, nahm

[1]) Ber. 9. 890. u. 32. 2491.

[2]) Vergl. E. Fischer, Anleitung zur Darst. org. Präpar. S. 18.

das Imid durch öfteres Ausschütteln mit Äther auf, destillierte letzteren ab und reinigte das Imid durch Destillation mit Wasserdämpfen. Es ging als hellgelbes Öl, welches schwerer ist als Wasser, über und wurde aus der wässerigen Lösung mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde durch ca. 12 stündiges Stehen mit entwässertem Natriumsulfat und fleissiges Umschütteln getrocknet und nach dieser Zeit der Äther abdestilliert. Das Imid verblieb als hellgelbes Öl von charakterischem Imidgeruch.

Ausbeute 130,0 Imid = 52% der Theorie auf p-Toluidin berechnet.

Zur Weiterverarbeitung ist das Imid rein genug. Zum Zweck der Analyse wurde es im Vakuum aus dem Ölbad bei 86° destilliert, wobei man es als hellgelbes Öl in der Vorlage erhielt, das bei einigem Stehen zu einer gelben Kristallmasse erstarrte.

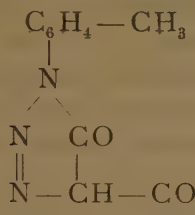
0,0934 Subst. gaben 26,3 ccm N (750 mm und 20°)
$C_7H_7N_3$ Ber.: 31,6% N
Gef.: 31,8% N.

Kondensation von Diazotolylimid mit Malonsäureäthylester.[1])

13,8 von Krusten befreites Natrium wurden in 230 ccm absolutem Alkohol, welcher über Natrium destilliert worden war, gelöst, zu dieser Lösung 96,3 gr Malonsäureäthylester zugesetzt und nun 80,0 Diazotolylimid beigefügt. Es trat Dunkelfärbung ein; da aber nur schwache Wärmeentwickelung stattfand, wurde nicht gekühlt, sondern direkt kurze Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, wobei die Masse allmählich zu einem dicken gelben Brei des Natriumsalzes erstarrte. Man liess dann erkalten, saugte das Natriumsalz ab und wusch es mit Alkohol möglichst gut aus.

[1]) Ber. 35. 4051.

1-Tolyl-5-triazolon-4-karbonsäureäthylester.



Das rohe Natriumsalz wurde unter gelindem Erwärmen in der nötigen Wassermenge gelöst, und nun mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich die Lösung milchig trübte. Um den Ester kristallinisch abzuscheiden, impfte man mit kristallisiertem Ester, den man sich in einem Reagenzglas hergestellt hatte, an und bald schied sich der unreine Enolester als ein gelblich weisses Kristallmehl ab. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und nun zur Überführung in die Ketoform längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbad digeriert, wobei es sich in eine gelbe Masse verwandelte. Nach dem Erkalten saugte man sie ab, wusch gut mit Wasser aus, und trocknete auf Tontellern.

Der rohe Ketoester wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Man erhielt ihn dabei in grossen, breiten, gelben prismatischen Nadeln vom Schm. P. 98–99. Ausbeute 75,0 reiner Ketoester = 50% der Theorie.

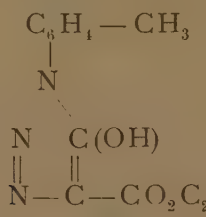
Bei 150° zersetzt er sich im Schmelzröhrchen unter Gasentwickelung.

Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (1,6% bei 17°), leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol (20% bei 20°).

Der Ketoester löst sich nicht momentan in verdünnter Sodalösung und verdünnter Natronlauge, seine alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid nicht gefärbt, aus einer Lösung von Jodkali und jodsaurem Kali bringt er kein Jod zur Ausscheidung. (Unterschiede vom Enolester.)

0,1120 Subst. gaben 0,2394 CO_2 u. 0,0572 H_2O
0,1532 „ „ 0,3285 „ „ 0,0761 „
0,1965 „ „ 30,4 ccm N (739 mm 19,8°)
$C_{12}H_{13}N_3O_3$: Ber.: 58,3% C; 5,3% H; 17,0% N
Gef.: 58,3% C; 5,7% H; 17,2% N
58,5% C; 5,5% H.

1-Tolyl-5-oxy-1·2·3·triazol-4-karbonsäureäthylester.



Um den Ketoester in die Enolform überzuführen, muss man von reinem Natriumsalz ausgehen, welches auf folgende Weise bereitet wird:

2,4 Natrium wurden gelöst in 50 ccm absolut. Alkohol und zu dieser Lösung allmählich 24,7 Ketoester, welcher mit absolut. Alkohol zu einem feinen Brei verrührt war, zugesetzt. Beim Umschütteln löste sich der Ester in der Natriumäthylatlösung, doch bald trat Trübung ein und es schied sich weisses, kristallinisches Natriumsalz ab, so dass die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrte.

Die Herstellung des Natriumsalzes wurde in der Kälte ohne jegliche Erwärmung ausgeführt, damit nicht etwa Verseifung eintreten konnte. Man liess einige Zeit stehen, saugte ab, wusch das Natriumsalz zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gut aus und trocknete es auf Tontellern. Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Natriumsalz stellt ein weisses, fein kristallinisches Pulver vor, und ist in Wasser mit neutraler Reaktion leicht und vollkommen klar löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Fällung des Eisensalzes.

0,1221 Subst. gaben 0,0316 Na_2SO_4
$C_{12}H_{12}N_3O_3Na$: Ber. 8,5% Na
Gef. 8,4% Na.

Um aus dem Natriumsalz die Enolform zu erhalten, wurden 15,0 Salz in 450 ccm Wasser gelöst, Lösung filtriert und dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich milchig und schied, nachdem ein Überschuss von Salzsäure zugesetzt war, nach heftigem Rühren und Einimpfen von kristallisierter Enolform, welche man zuvor durch einen Reagenzglasversuch hergestellt hatte, ein weisses Kristallmehl ab. Die Ausfällung wurde in der Kälte durch Einstellen in Eis ausgeführt, weil bei niederer Temperatur die Enolform beständiger ist. Der ausgeschiedene Enolester wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser solange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat in der Wärme keine Trübung mehr gab, und dann bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet.

Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Der Enolester ist ein weisses, an der Luft schwach rötlich sich färbendes, feines Kristallpulver, welches unter dem Mikroskop aus winzigen quadratischen Kriställchen bestehend sich erwies. Der reine Enolester ist vollkommen klar und momentan löslich in verdünnter Sodalösung und Natronlauge. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid dunkle Rotfärbung, und scheidet aus einer Lösung von Jodkali und jodsaurem Kali Jod ab. Beim Liegen an der Luft färbt er sich bald gelb und geht teilweise in Ketoester über, er ist dann nicht mehr klar löslich in verdünnter Sodalösung.

Der Enolester ist eine Säure und lässt sich mit $^1/_{10}$ norm. KOH unter Zusatz von Phenolphthaleïn einbasisch titrieren. In Wasser ist er schwer löslich (1 Molekül in 146 Liter bei 40°), die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. In Alkohol ist er leichter löslich als der Ketoester, dagegen in Benzol schwerer löslich.

Von konz. Salzsäure wird er auch gelöst, auf Zusatz von Wasser scheidet die Lösung den Enolester aber wieder ab. Aus organischen Lösungsmitteln lässt er sich nicht umkristallisieren, weil er in Lösung rasch in die Ketoform sich umlagert und sich als solche dann aus der Lösung abscheidet.

Eigentümlich verhält sich der Enolester bei der Schmelzpunktsbestimmung: Wenn man ihn langsam von Zimmertemperatur aus im Schwefelsäurebad erwärmt, so schmilzt er, wie der Ketoester, ohne dass zuvor eine Veränderung wahrzunehmen wäre, bei 98—99°.

Taucht man ihn jedoch in das auf 90° vorgewärmte Schwefelsäurebad, so schmilzt er plötzlich bei dieser Temperatur, erstarrt aber sofort wieder, um zum zweitenmal erst bei 98—99° zu schmelzen. Man kann bei dem erstmaligen Schmelzen nicht beurteilen, ob er vollständig schmilzt, weil das Festwerden sich äusserst schnell vollzieht. Taucht man den Ester bei 88° in die Schwefelsäure ein, so schmilzt er erst bei 98—99°. Aus diesem Umstand darf wohl der Schluss gezogen werden, dass der eigentliche Schmelzpunkt des Enolesters sich bei 90° befindet, dass er dabei plötzlich in den Ketoester übergeht und als solcher erst bei 98—99° schmilzt. Geschieht das Anwärmen langsam von Zimmertemperatur aus, so findet wohl der Übergang des Enol- in den Ketoester so allmählich statt, dass bei 90° keine Veränderung zu beobachten ist.

Titration des Enolesters (lufttrocken) mit $^1/_{10}$ norm. KOH und Phenolphthaleïn als Indikator:

0,0973 Subst. verbr. 4,0 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH (I)
0,1212 Subst. verbr. 5,1 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH (II)
Ber.: (I) 3,9 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
(II) 4,9 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Analyse der an der Luft getrockneten Substanz:

0,1319 Subst. gaben 0,2816 CO_2 und 0,0665 H_2O
0,0974 „ „ 0,2074 „ „ 0,0484 „
0,1036 „ „ 16 ccm N (730 mm 16,4°).

$C_{12}H_{13}N_3O_3$: Ber. 58,3% C; 5,3% H; 17,0% N
Gef. 58,2% C; 5,6% H; 17,25% N
Gef. 58,1% C; 5,6% H.

Aus der Analyse der lufttrockenen Substanz ergibt sich, dass der Enolester kein Kristallwasser enthält.

$C_{12}H_{13}N_3O_3 + H_2O$ = Ber. 54,3% C; 5,7% H; 15,8% N.

Salze des Enolesters.

Die Darstellung und Eigenschaften des Natriumsalzes wurden schon oben geschildert.

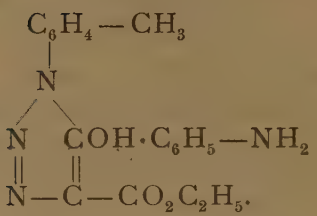
Das Silbersalz, welches als Zwischenprodukt zur Methylierung und Benzoylierung diente, wurde wie folgt hergestellt: 15,0 Natriumsalz wurden in Wasser gelöst und mit einer Silbernitratlösung ausgefällt, welche etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat enthielt. Es entstand eine gelatinöse Fällung, welche aber durch längeres Digerieren auf dem Wasserbad flockig wurde und sich schön absetzte, so dass man sie durch öfteres Dekantieren leicht auswaschen konnte. Sie wurde dann auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und vor Licht geschützt auf Tontellern getrocknet. Ausbeute quantitativ.

Das Silbersalz ist ein blendend weisses, amorphes Pulver, welches sich beim Liegen an der Luft grau färbt. Es ist in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich, löst sich aber beim Erwärmen.

0,1299 Subst. gaben 0,0524 AgCl
$C_{12}H_{13}N_3O_3$ Ag: Ber. 30,5% Ag
Gef. 30,4% Ag.

Die Silberbestimmung wurde so ausgeführt, dass man die Substanz in heisser konz. Salpetersäure löste, einige Zeit erwärmte, dann mit Wasser verdünnte und endlich das Silber mit überschüssiger Salzsäure ausfällte.

Anilinsalz.



2,8 Enolester wurden gelöst in 30 ccm Alkohol und die alkoholische Lösung sofort in der Kälte mit 1,1 gr frisch destilliertem Anilin versetzt. Es schieden sich nach kurzer Zeit aus der Lösung weisse Kristalle ab, welche abgesaugt, mit Alkohol gut gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Ausbeute 1,9 gr.

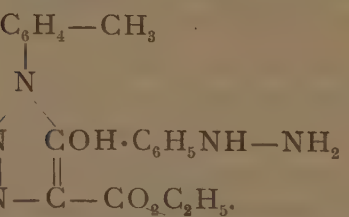
Das Anilinsalz bildet weisse, glänzende, tafelförmige Kristalle, in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. In Chloroform ist es löslich, schwerlöslich dagegen in Benzol. In letzterem löst es sich beim Erwärmen, wobei sich die Lösung aber gelblich färbt, ein Beweis, dass Umlagerung stattfindet. Beim Liegen an der Luft färbt sich das Salz schwach rötlich. Schm. P. 102°.

0,1243 Subst. gaben 18,8 ccm N (731 mm 19°)

$C_{18}H_{20}N_4O_3$: Ber. 16,5% N

Gef. 16,7% N.

Phenylhydrazinsalz.



2,8 Enolester wurden kalt gelöst in 30 ccm Alkohol und dann mit einer alkoholischen Lösung von 1,3 Phenyl-

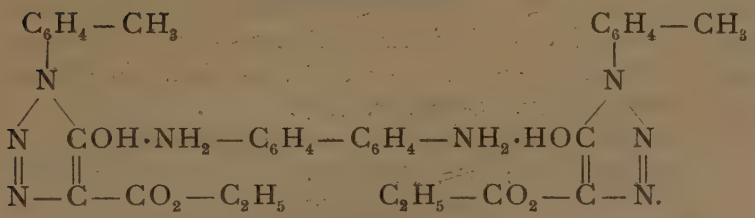
hydrazin, welches im Vakuum frisch destilliert war, versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich eine gelatinöse Masse ab, so dass die ganze Flüssigkeit zu einem durchsichtigen Schleim erstarrte. Durch längeres Stehenlassen und fleissiges Reiben mit dem Glasstab wurde die Gelatine in eine kristallinische Fällung übergeführt. Sie wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 2,9.

Das Präparat ist ein gelblich weisses Kristallpulver, welches in Alkohol etwas löslich ist. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braunrot gefärbt, doch verschwindet die rote Farbe sofort wieder, weil das Eisenchlorid zur Oxydation des Phenylhydrazins aufgebraucht wird. Schm. P. 124,5° unter Gasentwickelung. Beim Schmelzen findet Umwandlung in Phenylhydrazin und Ketoester statt, welche bei langsamem Erkalten teilweise wieder rückgängig gemacht wird.

0,1075 Subst. gaben 18,8 ccm N (732 mm 18°)

$C_{18}H_{21}N_5O_3$: Ber. 19,7 % N. Gef. 19,5 % N.

Benzidinsalz.



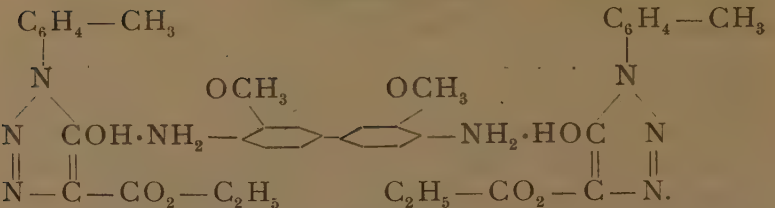
5,0 Enolester wurden in 75 ccm kaltem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 1,9 Benzidin, welches in 50 ccm Alkohol aufgelöst war, zugesetzt. Die Flüssigkeit erstarrte sofort zu einem dicken weissen Brei. Das ausgeschiedene Pulver wurde gesammelt, mit Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,0.

Das Salz ist ein weisses, höchstens mikroskopisch kristallinisches Pulver, in Alkohol schwer löslich, beim

Erwärmen tritt Lösung unter teilweiser Umlagerung ein. In Benzol ist es unlöslich, auch beim Erwärmen löst es sich nur langsam, in Chloroform unlöslich, in diesem löst es sich beim Erwärmen unter Gelbfärbung. Schm. P. 129°.

0,1281 Subst. gaben 18,8 ccm N (737 mm 17°)
$C_{36}H_{38}N_8O_6$: Ber. 16,5% N
Gef. 16,7% N.

Dianisidinsalz.

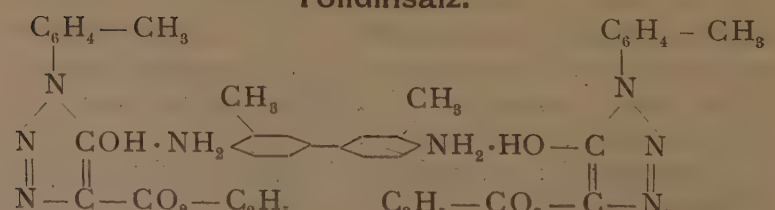


5,0 Enolester wurden kalt gelöst in 75 ccm Alkohol und eine Lösung von 2,5 Dianisidin in 120 ccm Alkohol zugegeben. Es schied sich ein fein kristallinischer Niederschlag ab. Dieser wurde gesammelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,1.

Getrocknet stellt es ein graues Pulver dar, das unter dem Mikroskop aus spiessartigen Kriställchen zusammengesetzt erscheint. Es ist in Alkohol etwas löslich, in Benzol schwer löslich, beim Erwärmen löst es sich. In Chloroform ist es löslich. Schm. P. 112°.

0,1362 Subst. gaben 18,2 ccm N (739 mm 17°)
$C_{38}H_{42}N_8O_8$: Ber. 15,2% N
Gef. 15,3% N.

Tolidinsalz.

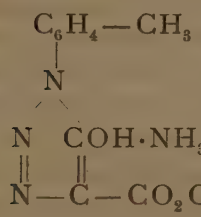


Zu einer kalten Lösung von 5,0 Enolester in 75 ccm Alkohol wurden 2,2 kristallisiertes Tolidin, welche in ca. 50 ccm Alkohol gelöst waren, zugefügt. Sofort entstand ein gelblichweisser Niederschlag des Tolidinsalzes. Dieses wurde gesammelt, mit Alkohol gut gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,5.

Das Tolidinsalz ist ein gelblichweisses Pulver, welches unter dem Mikroskop kleine Kriställchen aufweist. Schm. P. 119,5°. In Alkohol ist es schwer löslich, beim Erwärmen tritt unter Gelbfärbung Lösung ein. In Benzol und Chloroform ist es unlöslich, auch in der Wärme löst es sich nur schwer darin auf.

0,1435 Subst. gaben 20,1 ccm N (739 mm 16°)
$C_{38}H_{42}N_8O_6$: Ber. 15,9 % N
Gef. 16,1 % N.

Ammoniumsalz.



1,0 Enolester wurde gelöst in ca. 50 ccm absolutem Benzol, die Lösung auf + 5° abgekühlt, damit nicht so rasch Umlagerung eintreten konnte, und nun in diese Lösung unter möglichstem Abschluss aller Feuchtigkeit getrocknetes NH_3 eingeleitet. Es trat sofort eine gelatinöse Ausscheidung des Ammonsalzes ein, welche nach längerem Stehen schwach kristallinisch wurde. Man saugte hierauf das Ammonsalz ab, wusch es mit Benzol gut aus und trocknete es dann.

Es stellt ein schneeweisses, mikrokristallinisches Pulver vor, ist in Wasser etwas löslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid eine rote amorphe

Fällung. In Alkohol ist es auch etwas löslich und wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt. Schm. P. 183° unter Schwärzung und Gasentwickelung.

0,1349 Subst. gaben 25,4 ccm N (734 mm u. 17°)

$C_{12}H_{16}N_4O_3$: Ber. 21,2 % N
Gef. 21,4 % N.

Einwirkung von trockenem Ammoniak auf den Ketoester.

1,0 Ketoester wurde gelöst in 6,0 absolutem Benzol und in diese Lösung unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt sorgfältig getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Die Lösung blieb völlig klar, erst nach. etwa halbstündigem Einleiten trat schwache Trübung ein. Man liess nun verschlossen einige Tage stehen, wobei sich allmählich weisse Kristallblättchen des Ammonsalzes abschieden. Diese waren identisch mit dem aus dem Enolester gewonnenen Ammonsalz. Schm. P. 183° unter Schwärzung und Gasentwickelung. Die alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelrot. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen roten Niederschlag.

Das Ammonsalz war hier durch Enolisierung des Ketoesters mit Hilfe von Ammoniak entstanden.

Versuche über die Einwirkung von Anilin, Phenylhydrazin, Benzidin etc. auf den Tolylketoester.

Beim Erwärmen des Tolylketoesters mit den äquivalenten Mengen dieser Basen in alkoholischer Lösung bildete sich derselbe Gleichgewichtszustand, welcher eintrat, wenn man die entsprechenden Salze mit Alkohol eine Zeitlang erwärmte. Die Hauptmenge des Ketoesters blieb als solcher vorhanden, während ein kleiner Teil davon sich in den Enolester umlagerte und das entsprechende

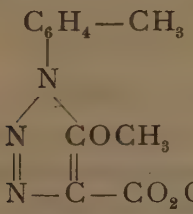
Salz bildete. Diese Versuche werden später beschrieben werden.

Es wurde nun versucht, den Tolylketoester mit den betreffenden Basen in der Kälte in Reaktion zu bringen, um zu sehen, ob nicht eine ähnliche Verbindung zu erhalten war, wie sie O. Dimroth bei der Einwirkung von Tolidin auf den Phenyltriazolonkarbonsäureester erhalten hatte.

Man löste den Tolylketoester in Benzol und setzte die Base in Benzollösung und dem berechneten Mengenverhältnis zu. Da auch bei mehrtägigem Stehenlassen keine Ausscheidung eintrat, wurde im Luftstrom abgedunstet, der Rückstand erwies sich jedoch als Tolylketoester durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeitsverhältnisse. Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden.

Auch Tolidin, bei welchem man nach der Analogie mit dem Phenylketoester am ehesten noch ein günstiges Resultat zu erwarten hatte, war ohne jegliche Einwirkung auf den Tolylketoester. Der Rückstand hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schm. P. des Tolylketoesters. Beim Auflösen in Benzol und Zusetzen von Ligroin schieden sich aus dem Rückstand gelbe Kristalle ab, welche sich aber als Tolidin erwiesen. Sie hatten den Schm. P. 128° und lösten sich in verdünnter Salzsäure klar auf.

Methylierung des Enolesters.



18,0 Silbersalz wurden in Äther aufgeschlemmt und mit 7,5 Jodmethyl versetzt. Man erwärmte hierauf einige Zeitlang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, bis das

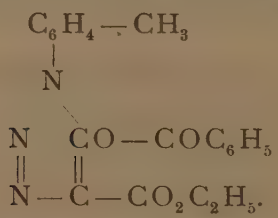
ungelöst Bleibende die gelbe Farbe des Jodsilbers angenommen hatte. Hierauf wurde die ätherische Lösung abfiltriert und der Rückstand nochmals durch längeres Kochen mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Lösungen liess man dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei weisse Kristalle und ein dickes gelbes Öl hinterblieben. Letzteres erstarrte durch Reiben mit dem Glasstab sehr rasch kristallinisch.

Die Kristalle wurden nun in möglichst wenig Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser versetzt, wobei sich das Methylierungsprodukt in kleinen Kriställchen ausschied. Sie wurden abgesaugt, mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 6,0 = 46% der Theorie.

Das Methylierungsprodukt bildet kleine, weisse Kristalle, welche unter dem Mikroskop würfelförmig sind. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Schm. P. 67—70°.

0,1064 Subst. gaben 0,2320 CO_2 und 0,0571 H_2O
0,1127 „ „ 17 ccm N (737 mm 24°)
$C_{13}H_{15}N_3O_3$: Ber. 59,7% C; 5,7% H; 16,1% N
Gef. 59,5% C; 6,0% H; 16,3% N.

Benzoylierung des Enolesters.



5,6 Silbersalz wurden in absolut. Äther aufgeschlemmt, mit 2,2 Benzoylchlorid versetzt und längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde die ätherische Lösung abfiltriert und der Rückstand nochmals durch Kochen mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen liess man vor Wasserzutritt geschützt verdunsten

und erhielt so schöne durchsichtige hexagonale Kristalle. Um sie umzukristallisieren, löste man sie durch schwaches Erwärmen in absolutem Äther und liess denselben teilweise verdunsten. Dabei schieden sich jetzt aber weisse, filzig zusammenhängende Kristallnadeln ab, welche nicht mehr das Aussehen des ersten Produktes hatten.

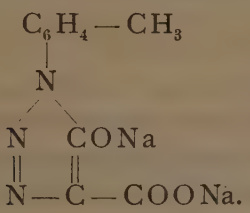
Schm. P. der kompakten, hexagonalen Kristalle 117—120°
„ „ „ Kristallnadeln 117—120°.

Es war die Annahme berechtigt, dass hier ein Körper in zwei verschiedenen Kristallformen, d. h. ein dimorpher Körper vorlag. Dies wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Wenn man die kompakten Kristalle in Benzol löst, die Lösung dann mit Petroläther versetzt und nun mit den nadelförmigen Kristallen animpft, so scheiden sich nur Kristallnadeln ab. Löst man dagegen die nadelförmigen Kristalle in Benzol, versetzt mit Petroläther und impft mit den kompakten Kristallen an, so erhält man nur letztere.

Das Benzoylierungsprodukt ist in Äther und Benzol leicht löslich. Beim Zerreiben wird es stark elektrisch. Wenn man es in der Kälte mit alkoholischem Kali unter Abschluss von Feuchtigkeit übergiesst, so zersetzt es sich momentan unter Abscheidung des Enolkaliumsalzes und unter Bildung von Benzoesäureäthylester, welcher an seinem Geruch leicht zu erkennen ist.

0,1158 Subst. gaben 0,2770 CO_2 und 0,0483 H_2O
0,1086 „ „ 12,2 ccm N (734 mm 24°)
$C_{19}H_{17}N_3O_4$: Ber. 65,0% C; 4,8% H; 12,0% N
Gef. 65,2% C; 4,7% H; 12,2% N.

Verseifung des Tolylketoesters.



5,0 Ketoester wurden unter 20 ccm Wasser geschmolzen und 2,5 festes Natriumhydroxyd (= 3 Mol.) zugesetzt, worauf noch etwa eine Stunde lang erhitzt wurde am Rückflusskühler. Es trat erst vollständige Lösung ein, bald aber schied sich kristallinisches, weisses Dinatriumsalz ab. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit zu einer weissen Kristallmasse vollständig erstarrt. Man saugte das Natriumsalz ab, wusch es mit wenig Wasser möglichst gut aus und trocknete es bis zur Gewichtskonstanz. Das Auswaschen ist mit etwas Schwierigkeit verknüpft, weil das Dinatriumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist. Ausbeute 3,2 Dinatriumsalz; ber. 5,3. Die Mutterlauge samt Waschflüssigkeit wurde direkt noch auf Enolsäure weiter verarbeitet, wobei man 1,0 Enolsäure erhielt.

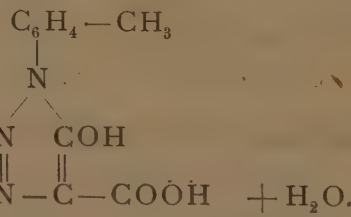
Das Dinatriumsalz ist ein weisses, fein kristallinisches Pulver, welches sich in Wasser leicht auflöst und zwar mit schwach alkalischer Reaktion, was wohl auf einen geringen Gehalt an freiem Alkali zurückzuführen ist, da aus dem oben angeführten Grunde das Salz mit Wasser nicht sorgfältig genug ausgewaschen werden kann.

0,1619 Subst. gaben 0,0859 Na_2SO_4

$C_{10}H_7N_3O_3Na_2$: Ber. 17,5% Na

Gef. 17,2% Na.

1-Tolyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäure.



Die beim Verseifen von 5,0 Tolylketoester mit 3 Mol. Natriumhydroxyd erhaltene Dinatriumsalzlösung wurde mit Wasser stark verdünnt und nun vorsichtig mit einem Überschuss von verdünnter (1 : 10) Salzsäure versetzt. Es trat

zuerst eine gelatinöse Ausscheidung ein, welche aber durch starkes Rühren und Einimpfen von kristallinischer Enolsäure, welche man sich durch einen Reagenzglasversuch hergestellt hatte, rasch kristallinisch wurde. Die Ausfällung wurde unter Kühlung mit Eis ausgeführt, weil sonst leicht Zersetzung resp. Umlagerung eintritt. Die ausgeschiedene Enolsäure wurde sofort auf einem Filter gesammelt, und mit kaltem Wasser solange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Lässt man die Enolsäure einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so macht sich bald eine schwache, aber gleichmässige Kohlensäureentwickelung bemerkbar. Die Tolylenolsäure wurde auf Tontellern an der Luft getrocknet. Ausbeute 4,0 ber. 4,8.

Die Enolsäure bildet ein weisses, fein kristallinisches Pulver, welches sich beim Trocknen an der Luft leicht rötlich färbt. Sie ist in Wasser etwas löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid stark braunrot gefärbt und gibt auf Zusatz von Wasser keine Trübung. (Unterschied von der Ketosäure.) Die Enolsäure zersetzt sich ziemlich rasch. Beim Liegen an der Luft lagert sie sich in Ketosäure um und ist als solche nicht mehr so leicht löslich in Alkohol. Auch spaltet sie leicht Kohlensäure ab. Schm. P. 86—88° unter heftiger Gasentwickelung.

Titration in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH (Indikator: Phenolphtaleïn):

0,1320 Subst. verbr. 10,8 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Ber. für 2basisch: 11,0 ccm.

0,1423 Subst. gaben 0,2628 CO_2 und 0,061 H_2O
0,1347 „ „ 21,8 ccm N (728 mm 20°)

$C_{10}H_9N_3O_3 + H_2O$: Ber. 50,6% C; 4,6% H; 17,7% N
Gef. 50,4% C; 4,8% H; 17,7% N.

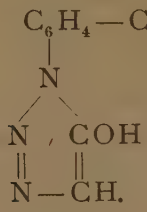
Die Kristallwasserbestimmung konnte nicht sehr scharf ausgeführt werden, weil sich die Säure leicht unter CO_2-

Entwickelung zersetzt und daher keine Gewichtskonstanz eintritt.

0,2009 Subst. nahmen bei mehrtägigem Liegen im Exsikkator um 0,0157 an Gewicht ab.

Ber. 7,6 % H_2O. Gef. 7,8 % H_2O.

1-Tolyl-5-oxy-1·2·3-triazol.



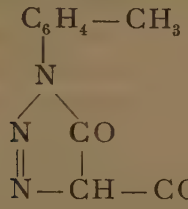
4,0 Enolsäure wurden mit ca. 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, bei ca. 80° begann die Gasentwickelung und war zum grössten Teil beendigt, als die Flüssigkeit ins Sieden kam. Es trat keine Lösung ein, sondern die Enolsäure verwandelte sich in eine schaumige Masse, welche sich oben auf der Flüssigkeit zusammenballte. Man filtrierte noch heiss und trocknete das mit Wasser gut ausgewaschene Oxytriazol auf einem Tonteller. Die Mutterlauge schied beim Erkalten noch etwas Oxytriazol ab, welches auch gesammelt wurde. Aus dem Filtrat kristallisierte nach dem Eindampfen ca. 0,5 Glykolsäure-p-toluid aus. Ausbeute an Oxytriazol: 2,0; ber. 3,0.

Das Oxytriazol wurde aus möglichst wenig Alkohol unter Vermeidung zu starken Erhitzens umkristallisiert. Man erhielt es in weissen, schwach rötlichen Kristallen, welche unter dem Mikroskop tafelförmig erschienen. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. Schm. P. bei 137° tritt lebhafte Zersetzung und Gelbfärbung ein, ohne dass die Substanz eigentlich schmilzt.

Das Oxytriazol ist eine starke Säure und kann mit $^1/_{10}$ norm. KOH bei Gegenwart von Phenolphtaleïn titriert werden in verdünnt alkoholischer Lösung:

Titration: 0,1323 Subst. verbr. 6,8 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
Ber. 7,5 ccm $^1/_{10}$ „ „
0,1298 Subst. gaben 0,2934 CO_2 und 0,0620 H_2O
0,1290 „ „ 27,2 ccm N (bei 736 mm u. 18°)
$C_9H_9N_3O$: Ber. 61,7 % C; 5,1 % H; 24,0 % N
Gef. 61,6 % C; 5,3 % H; 23,9 % N.

1-Tolyl-5-triazolon-4-karbonsäure.



Die durch Verseifen von 10,0 Tolylketoester mit 3 Mol. Natriumhydroxyd erhaltene Lösung des Dinatriumsalzes wurde mit einem starken Überschuss von konz. Salzsäure versetzt, wobei ein weisser kristallinischer Niederschlag sich bildete. Zuerst schied sich das saure Natriumsalz in weissen Flocken ab, welches aber durch weiteren Salzsäurezusatz in die freie Säure übergeführt wurde. Die Flüssigkeit wurde dann mit Äther ausgeschüttelt; wenn sich der Niederschlag nicht vollständig löst, so muss noch mehr Salzsäure zugesetzt werden. Die ätherische Lösung liess man dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei die Ketosäure in sehr schön ausgebildeten, harten, rhombischen Kristallen hinterblieb. Dieselben wurden gesammelt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen, und über Kali (zur Entfernung etwa noch vorhandener Salzsäure) im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 7,0 Ketosäure, berechnet 8,0.

Die Tolylketosäure bildet gelbe, rhombische Kristalle, und ist löslich in Alkohol, Äther und in verdünnter Sodalösung. Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser zersetzt sie sich unter Gasentwickelung. Die alkoholische Lösung

scheidet auf Zusatz von Wasser die Säure wieder ab und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. (Unterschied von der Enolsäure.)

Schm. P. 180° unter Gasentwickelung und allmählicher Dunkelfärbung. Wenn man die Säure für sich erhitzt, tritt heftiger Isonitrilgeruch ein.

Titration in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH (Indikator: Phenolphthaleïn).

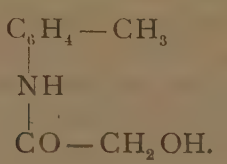
0,1113 Subst. verbr. 5,1 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
Ber. 5,1 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Umlagerung: 0,1089 Substanz wurden mit 9,9 ccm (= 2 Mol.) $^1/_{10}$ norm. KOH versetzt, dann ein Überschuss von 3,6 ccm zugefügt und nun einige Zeit vor Kohlensäurezutritt geschützt auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Überschuss mit $^1/_{10}$ norm. HCl zurücktitriert.

Verbr. 4,0 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl. Ber. 3,6 ccm.

0,1338 Subst. gaben 0,2689 CO_2 und 0,0515 H_2O
0,1110 „ „ 19,2 ccm N (733 mm 18,4°)
$C_{10}H_9N_3O_3$: Ber. 54,8% C; 4,1% H; 19,2% N
Gef. 54,8% C; 4,3% H; 19,2% N.

Glykolsäure-p-toluid.



2,0 Tolylketosäure wurden fein gepulvert mit ca. 150 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und zwar solange, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand. Dies erkannte man daran, dass man das sich entwickelnde Gas unter Wasser auffing. Bei 90° etwa begann eine lebhafte Gasentwickelung, welche bald aufhörte, nachdem die Flüssigkeit ins Sieden gekommen war. Zu gleicher Zeit war beinahe vollständige Lösung eingetreten. Es trat schwacher Isonitrilgeruch auf. Die Flüssigkeit wurde heiss filtriert und noch etwas eingeengt.

Nach dem Erkalten schieden sich schöne nadelförmige Kristalle des Toluids ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1,2 = 80% der Theorie.

Das Glykolsäure-p-toluid ist schwer löslich in Alkohol, die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion. Schm. P. 142,5°.

0,1181 Subst. gaben 0,2841 CO_2 und 0,0714 H_2O
0,1348 „ „ 10,8 ccm N (bei 727 mm und 19°)
$C_9H_{11}NO_2$: Ber. 65,4% C; 6,7% H; 8,5% N
Gef. 65,6% C; 6,8% H; 8,8% N.

Spaltung des Glykolsäure-p-toluids.

0,4 gr wurden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure und 15 ccm H_2O einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es trat Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde filtriert und nun Natronlauge in schwachem Überschuss zugesetzt. Dabei schieden sich weisse, flimmernde Kristallplättchen ab, welche den charakteristischen Geruch des p-Toluidins hatten. Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali trat heftiger Isonitrilgeruch auf. Schm. P. 45°. Derselbe stimmt mit dem bei p-Toluidin in den Lehrbüchern[1]) angegebenen Schmelzpunkt sehr schön überein.

Es unterlag also keinem Zweifel, dass sich bei der Zersetzung der Tolylketosäure mit Wasser das Glykolsäure-p-toluid gebildet hatte.

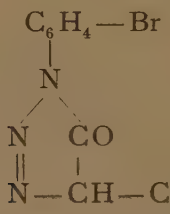
Kondensation von Bromdiazobenzolimid mit Malonsäureäthylester.[2])

7,5 Natrium wurden gelöst in 140 ccm absolut. Alkohol. Zu dieser Natriumäthylatlösung gab man 51,0 Malonsäureäthylester und dann in kleinen Portionen 63,0 Bromdiazobenzolimid. Die Lösung färbte sich dunkel, und bald trat unter

[1]) Beilstein, Handb. der organ. Chemie, Band 2, S. 480.
[2]) Ber. 35. 4051.

Erwärmung eine lebhafte Reaktion ein, welche durch Eintauchen in kaltes Wasser gemildert wurde. Nachdem alles Imid eingetragen war und die Reaktion sich zum grössten Teil beendigt hatte, erwärmte man noch einige Zeit auf dem Wasserbad. Bald schied sich das Natriumsalz ab, und nach dem Erkalten war die Flüssigkeit völlig zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Das Natriumsalz wurde nun abgesaugt und mit Alkohol möglichst gut ausgewaschen.

1-Bromphenyl-5-triazolon-4-karbonsäure-äthylester.



Das auf obige Weise hergestellte Natriumsalz wurde unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und nach dem Erkalten der Ester durch Zusatz von überschüssiger konz. Salzsäure ausgefällt. Um ihn in kristallinischem Zustand zur Ausscheidung zu bringen, impfte man die Flüssigkeit mit kristallisiertem Ester, welchen man sich durch einen Reagensglasversuch hergestellt hatte, an. Die erst schmierig-trübe Flüssigkeit klärte sich bald unter Abscheidung des kristallinischen Produkts. Dieses bestand zum grössten Teil noch aus Enolester, es wurde abgesaugt und längere Zeit mit heissem Wasser auf dem Wasserbad digeriert, bis die Isomerisation eingetreten war, d. h. bis der Enolester in Ketoester übergeführt war (Eisenchloridreaktion). Man saugte dann ab, wusch mit Wasser gut aus und trocknete auf Tontellern.

Durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol wurde er gereinigt und man erhielt ihn dabei in Gestalt sehr schön ausgebildeter, gelber Kristallnadeln vom Schm. P. 138,5°.

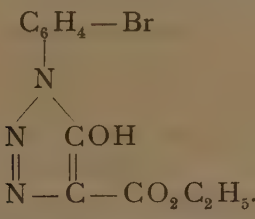
Ausbeute 52,0 reinen Bromphenylketoester = 52% der Theorie.

Der Ketoester ist in heissem absolutem Alkohol ca. 1 : 10 löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol (0,37% bei 17°), leicht löslich in Äther und Benzol, noch leichter in Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht rot gefärbt. In Wasser ist er unlöslich, löst sich auch nicht momentan in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung; aus einer Lösung von Jodkali und jodsaurem Kali macht er Jod nicht frei. (Unterschiede vom Enolester.)

0,1865 Subst. gaben 0,2875 CO_2 und 0,0562 H_2O
0,1624 „ „ 0,2515 CO_2 und 0,0488 H_2O
0,1192 „ „ 14,8 ccm N (736 mm und 21,8°)
0,1248 „ „ 0,0762 AgBr

$C_{11}H_{10}N_3O_3Br$: Ber. 42,3% C; 3,2% H; 25,6% Br; 13,5% N
Gef. 42,0% C; 3,4% H; 25,9% Br; 13,6% N
42,2% C; 3,4% H.

1-Bromphenyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäureäthylester.



Zur Enolisierung des Ketoesters bediente man sich des Natriumsalzes, welches wie folgt hergestellt wurde:

1,5 reines Natrium wurden in 100 ccm absolut. Alkohol gelöst, dann 20,0 Ketoester mit ca. 70 ccm absolut. Alkohol möglichst fein zerrieben, und diese Zerreibung unter häufigem Umschütteln in die Natriumäthylatlösung eingetragen. Die ersten Portionen des Ketoesters lösten sich leicht auf, aber bald trat Ausscheidung des Natriumsalzes ein, so dass die Auflösung des Ketoesters nicht mehr genau

verfolgt werden konnte. Nach vollständigem Zusatz des letzteren und einigem Stehen war die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt. Das Natriumsalz wurde dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Ausbeute 21,6 gr = quantitativ.

Das Natriumsalz ist ein weisses, feines Kristallmehl, in Wasser schwerer löslich als das entsprechende Tolylnatriumsalz und gibt mit Eisenchlorid braunrote Fällung. Es reagiert neutral. Auffallenderweise gelang es nicht, ein in Wasser vollkommen klar lösliches Natriumsalz herzustellen, die Lösung war stets durch das Vorhandensein von sehr fein verteiltem Ketoester getrübt. Dieser Übelstand ist wohl darauf zurückzuführen, dass der Ketoester wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol beim Eintragen in das Natriumäthylat nur langsam in Lösung geht und deshalb feine Partikelchen davon durch das sich ausscheidende Natriumsalz eingeschlossen werden, so dass sie sich trotz der Anwesenheit von überschüssigem Natriumäthylat nicht in das Natriumsalz überführen lassen. Auch durch mehrmaliges Auswaschen des Natriumsalzes mit Äther konnte der fein verteilte Ketoester nicht ganz entfernt werden.

0,2250 Subst. gaben 0,0467 Na_2SO_4

$C_{11}H_9N_3O_3BrNa$: Ber. 6,9 % Na

Gef. 6,7 % Na.

5,0 Natriumsalz wurden in 300 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, bis sie vollkommen klar war, in Eis gut gekühlt und nun mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) ausgefällt. Die Kristallisation der Enolform wurde dadurch erleichtert, dass ein wenig kristallisierter Enolester eingeimpft wurde. Letzterer schied sich als weisses, kristallinisches Pulver ab, er wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab und dann auf Tontellern bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 4,2 Enolester, ber. 4,6 gr.

Der Bromphenylenolester schliesst sich in seinem Verhalten vollständig an den Tolylenolester an, nur ist er noch weniger beständig als letzterer. Beim Liegen an der Luft lagert er sich schon innerhalb von zwei Tagen zum grossen Teil in Ketoester um, und ist als solcher nicht mehr klar löslich in verdünnter Sodalösung.

Er stellt ein weisses, fein kristallinisches Pulver vor, welches an der Luft schwach rötlich wird. In reinem Zustand ist er momentan klar löslich in Natriumhydroxyd- und Sodalösung. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Jodkali und jodsaurem Kali Braunfärbung durch frei werdendes Jod, und mit Eisenchlorid braunrote Farbe. Der Enolester ist eine einbasische Säure, sie lässt sich mit $^1/_{10}$ norm. KOH titrieren.

In Wasser ist der Enolester schwer löslich (1 Mol. in 352 Liter bei 40°), in Alkohol leichter löslich, sehr leicht in Chloroform, in Benzol dagegen ist er fast unlöslich. Auch von konz. Salzsäure wird er gelöst, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser wieder ab.

Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer.

In organischen Lösungsmitteln lagert sich der Bromphenylenolester noch rascher in den Ketoester um als der Tolylenolester, er lässt sich also auch nicht umkristallisieren.

Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen schmilzt der Enolester wie der Ketoester bei 138,5°. Wenn man ihn bei 136° in das Schwefelsäurebad taucht, so bemerkt man ein plötzliches Zusammensintern und es ist wohl möglich, dass 136° als der eigentliche Schmelzpunkt des Enolesters anzusehen ist. Die Umlagerung von Enol- in Ketoform vollzieht sich eben hier noch bedeutend rascher, weshalb der Schmelzpunkt der Enolform nicht sofort zu erkennen ist.

Titration des lufttrockenen Enolesters in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH (Indikator: Phenolphtaleïn):

0,1176 Subst. verbr. 4,0 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
Ber. 4,2 ccm $^1/_{10}$ „ „
0,1036 Subst. gaben 0,1628 CO_2 und 0,0326 H_2O
0,1123 „ „ 0,1744 „ „ 0,0352 „
0,1220 „ „ 15,2 ccm N (730 mm 20,6°)
0,1605 „ „ 0,0962 AgBr

$C_{11}H_{10}N_3O_3Br + H_2O$: Ber. 40,0% C; 3,6% H; 24,2% Br; 12,7% N

$C_{11}H_{10}N_3O_3Br$: Ber. 42,3% C; 3,2% H; 25,6% Br; 13,5% N
Gef. 42,9% C; 3,5% H; 25,5% Br; 13,6% N
42,4% C; 3,5% H.

Der Bromphenylenolester enthält also auch kein Kristallwasser.

Salze des Enolesters.

Natriumsalz: Darstellung und Eigenschaften wurden schon beschrieben.

Silbersalz: 11,3 Natriumsalz wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Silbernitratlösung versetzt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad schied sich das Silbersalz sehr schön ab, man sammelte das Salz dann auf einem Filter, wusch es mit heissem Wasser aus und trocknete es vor Licht geschützt auf Tontellern.

Ausbeute 13,0. Ber. 15,0.

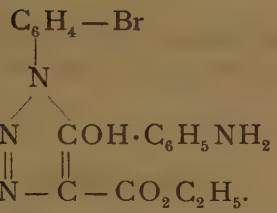
Das Silbersalz ist ein weisses, amorphes Pulver, welches am Licht leicht grau wird.

0,2184 Subst. gaben 0,0968 AgBr

$C_{11}H_9N_3O_3BrAg$: Ber. 25,8% Ag
Gef. 25,5% Ag.

Das Silber wurde hier als AgBr bestimmt, im übrigen wurde die Silberbestimmung wie die des Silbersalzes von Tolylenolester ausgeführt.

Anilinsalz.



2,9 Enolester wurden in 85 ccm Alkohol gelöst und die Lösung in der Kälte mit 0,9 frisch destilliertem Anilin versetzt. Es schieden sich bald weisse, nadelförmige Kristalle ab. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,6.

Das Anilinsalz bildet weisse, weiche Kristallnadeln, welche in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridlösung braunrot gefärbt.

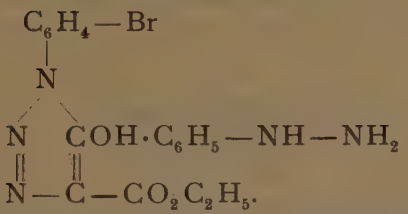
Schm. P. 114—115°.

0,1367 Subst. gaben 17,2 ccm N (731 mm 20°)

$C_{17}H_{17}N_4O_3Br$: Ber. 13,8 % N

Gef. 13,8 % N.

Phenylhydrazinsalz.



Die Lösung von 2,9 Enolester in 85 ccm Alkohol gab nach Zusatz von 2,3 frisch destilliertem Phenylhydrazin (in Alkohol gelöst) das Phenylhydrazinsalz. Ausführung ist dieselbe wie beim Phenylhydrazinsalz des Tolylenolesters. Ausbeute 2,3.

Es ist ein gelblichweisses Kristallmehl, in Alkohol löslich. In alkoholischer Lösung tritt mit $FeCl_3$ vorüber-

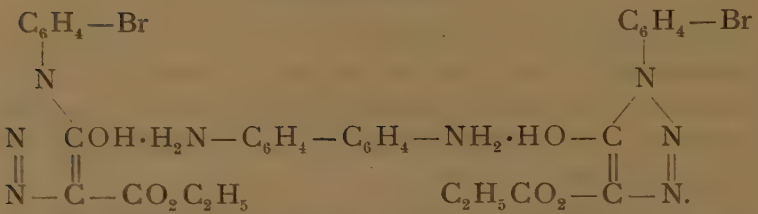
gehende Rotfärbung ein. Schm. P. 125° unter Gasentwickelung.

0,1273 Subst. gaben 19,2 ccm N (730 mm 15°)

$C_{17}H_{18}N_5O_3Br$: Ber. 16,7 % N

Gef. 16,9 % N.

Benzidinsalz.



4,1 Enolester wurden in 180 ccm Alkohol gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 1,3 Benzidin in 35 ccm Alkohol das Benzidinsalz als weisses amorphes Pulver ausgefällt. Ausbeute 4,5.

Das Salz ist in Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform fast unlöslich.

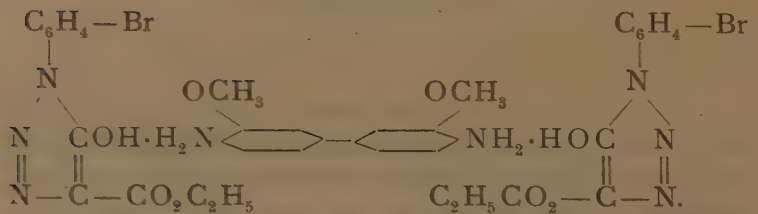
0,1504 Subst. gaben 0,2803 CO_2 und 0,0566 H_2O

0,1462 „ „ 18,2 ccm N (731 mm und 16°)

$C_{34}H_{32}N_8O_6Br_2$: Ber. 50,5 % C; 4,0 % H; 13,9 % N

Gef. 50,8 % C; 4,2 % H; 14,1 % N.

Dianisidinsalz.



3,0 Enolester wurden gelöst in 90 ccm Alkohol und mit einer Lösung von 1,2 Dianisidin in 100 ccm Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich kleine Kriställchen

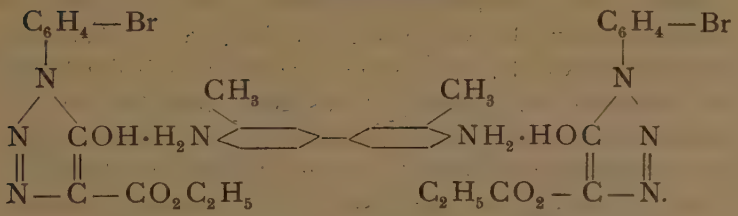
aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,6 gr.

Das Salz besteht aus grauen, glänzenden Kristallen, welche in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich sind. Schm. P. 88—89°.

Die Analyse gab ungenaue Werte, das Salz war wohl nicht ganz rein.

0,1273 Subst. gaben 0,2349 CO_2 und 0,0612 H_2O
0,1470 „ „ 0,2726 CO_2 und 0,0810 H_2O
0,1435 „ „ 14,2 N (734 mm 12°)
$C_{36}H_{36}N_8O_8Br_2$: Ber. 49,8% C; 4,1% H; 12,9% N
Gef. 50,3% C; 5,4% H; 11,5% N
50,6% C; 6,2% H.

Tolidinsalz.



3,0 Enolester wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,5 Tolidin in 50 ccm Alkohol versetzt. Das Tolidinsalz schied sich in hübsch ausgebildeten Kristallnadeln ab. Sie wurden abgesaugt, zuerst mit Alkohol, dann mit Chloroform gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 2,4.

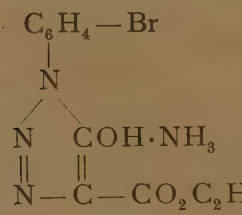
Der Schmelzpunkt ist nicht scharf zu bestimmen; das Salz beginnt bei 110° zu schmelzen, ist aber erst bei 118° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Auch hier gab die Analyse keine übereinstimmenden Werte:

0,1355 Subst. gaben 0,2465 CO_2 und 0,0584 H_2O
0,1481 „ „ 0,2716 CO_2 und 0,0635 H_2O
0,1615 „ „ 18,6 ccm N (bei 734 mm u. 18°)

$C_{36}H_{36}N_8O_6Br_2$: Ber. 51,7 % C; 4,3 % H; 13,4 % N
Gef. 49,6 % C; 4,8 % H; 13,1 % N
50,0 % C; 4,8 % H.

Ammoniumsalz.



Bromphenylenolester ist schwer löslich in absolutem Benzol. Aus der Lösung schied sich aber doch beim Einleiten von trockenem Ammoniak sofort gelatinöses Ammoniumsalz ab, welches durch längeres Stehenlassen kristallinisch wurde. Man saugte es ab, wusch mit Benzol und trocknete es. Schm. P.: das Salz sinkt bei 180° zusammen und schmilzt bei 182—183° unter Gasentwickelung. Es ist in Wasser etwas löslich mit neutraler Reaktion, die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid braunrote Fällung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gefärbt.

Einwirkung von trockenem Ammoniak auf den Bromphenylketoester.

1,0 Ketoester wurde gelöst in 15 ccm absolut. Benzol und in diese Lösung getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Es trat nicht momentan, sondern erst nach längerem Einleiten Ausscheidung des Ammonsalzes ein. Bei längerem Stehenlassen vermehrte sich der Niederschlag, das Ammonsalz schied sich in schön weissen Kristallplättchen ab. Diese wurden abgesaugt, mit Benzol gut gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 1,0.

Das so erhaltene Ammonsalz ist in seinen Eigen-

schaften vollständig identisch mit dem aus dem Enolester hergestellten.

0,1331 Subst. gaben 0,1970 CO_2 und 0,0498 H_2O

$C_{11}H_{13}N_4O_3Br$: Ber. 40,1 % C; 3,9 % H

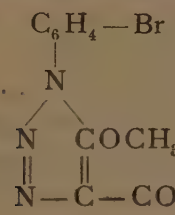
Gef. 40,4 % C; 4,2 % H.

Versuche über die Einwirkung von Anilin, Phenylhydrazin, Benzidin etc. auf den Bromphenylketoester.

Wenn man den Bromphenylketoester mit der äquivalenten Menge der Basen in alkoholischer Lösung längere Zeit kocht, so erhält man, wie aus den in den Tabellen angegebenen Zahlen ersichtlich ist, eine geringe Menge des Enolsalzes, der grösste Teil des Ketoesters bleibt unverändert. Man kommt auch hier, wie bei dem Tolylketoester, zu einem Gleichgewichtszustand zwischen Enolsalz, Ketoester und freier Base in siedender Lösung, sowohl wenn man vom Enolsalz ausgehend dieses in Alkohol kocht, als auch wenn man den Ketoester mit der entsprechenden Base eine Zeitlang in Alkohol kocht.

Die Versuche, aus dem Bromphenylketoester mit den Basen eine ähnliche Verbindung zu erhalten, wie sie O. Dimroth bei der Einwirkung des Phenylketoesters auf Tolidin dargestellt hatte, waren auch hier resultatlos. Man erhielt immer wieder die Ausgangsmaterialien zurück, obgleich die Versuchsbedingungen in verschiedener Weise modifiziert wurden.

Methylierung des Enolesters.



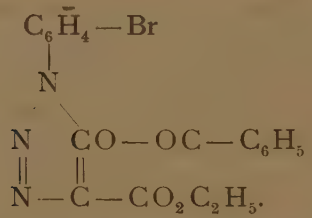
13,0 Silbersalz wurden in Äther aufgeschlemmt und mit 4,5 Jodmethyl auf die bei der Methylierung des Tolylenolesters beschriebene Weise behandelt.

Das Methylierungsprodukt schied sich in schön weissen Kristallen ab, welche aus Äther umkristallisiert wurden. Schm. P. 93°. Wird aber erst bei 120° ganz flüssig.

0,1208 Subst. gaben 0,1961 CO_2 und 0,0423 H_2O
0,1274 „ „ 15 ccm N (738 mm und 23°)

$C_{12}H_{12}N_3O_3Br$: Ber. 44,2% C; 3,7% H; 12,9% N
Gef. 44,3% C; 3,9% H; 12,8% N.

Benzoylierung des Enolesters.



Die Ausführung geschah in derselben Weise und unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Benzoylierung des Tolylenolesters beschrieben wurden.

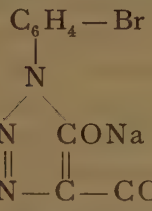
Die Ausbeute aus 4,1 Silbersalz betrug 2,6, ber. 4,0.

Das Produkt stellt weisse, filzig sich anfühlende Kristallnadeln vor, welche beim Zerreiben stark elektrisch werden. Im Gegensatz zum Benzoylierungsprodukt des Tolylenolesters wurde hier kein Dimorphismus beobachtet. Schm. P. 137°. Beim Behandeln des Präparates mit kalter alkoholischer Kalilauge schied sich momentan das Kaliumsalz des Enolesters ab und es trat der charakterische Geruch nach Benzoesäureäthylester auf.

0,1372 Subst. gaben 0,2606 CO_2 und 0,0434 H_2O
0,121 „ „ 11,2 ccm N (730 mm 15°)

$C_{18}H_{14}N_3O_4Br$: Ber. 51,9% C; 3,4% H; 10,1% N
Gef. 51,8% C; 3,5% H; 10,4% N.

Verseifung des Ketoesters.



Bei der Verseifung des Bromphenylketoesters durch Kochen mit 3 Mol. Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung erhielt man das Dinatriumsalz, welches sich in kristallinischem Zustand beim Abdampfen der Flüssigkeit abschied. Die Verseifung wurde ausgeführt wie beim Tolylketoester.

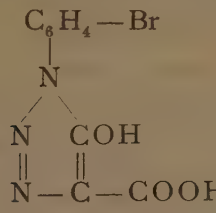
Das Dinatriumsalz ist in Wasser leicht löslich, und reagiert mit Curcuma schwach alkalisch, was wohl auf einen kleinen Gehalt an freiem Alkali zurückgeführt werden muss.

0,1076 Subst. gaben 0,0463 Na_2SO_4

$C_9H_4N_3O_3BrNa_2$: Ber. 14,0% Na

Gef. 13,9% Na.

1-Bromphenyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäure.



Beim Verseifen von 5,0 Ketoester mit 3 Mol. NaOH in 50 ccm Wasser erhielt man eine wässerige Lösung des Dinatriumsalzes, welche auf etwa 150 ccm verdünnt und unter Kühlung mit Eis mit einer Mischung von 10 ccm konz. Salzsäure und 90 ccm Wasser versetzt wurde. Es entstand erst eine gelatinöse Fällung, welche jedoch durch

Reiben mit dem Glasstab bald kristallinische Beschaffenheit annahm. Die ausgeschiedene Enolsäure wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gut gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Chlorreaktion mehr gab, und dann auf Tontellern bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet, wobei sie eine schwach rötliche Färbung annahm. Ausbeute 4,5, berechnet 5,1.

Sie stellt ein weisses, schwach rötlich gefärbtes mikrokristallinisches Pulver vor, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid dunkelrote Färbung und auf Zusatz von Wasser keine Trübung. (Unterschied von der Ketosäure.)

Schmelzpunkt ist nicht scharf, zwischen 96 und 100°, unter heftiger Gasentwickelung.

Titration: Die Bromphenylenolsäure ist eine zweibasische Säure. Sie lässt sich in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH und Phenolphthaleïn als Indikator leicht titrieren.

0,1386 Subst. verbr. 8,4 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH

Ber. für 2 basisch: 8,6 ccm

0,1387 Subst. gaben 0,1722 CO_2 und 0,0429 H_2O

0,1410 „ „ 0,1751 CO_2 und 0,0416 H_2O

0,1376 „ „ 16,5 ccm N (728 mm 19°)

$C_9H_6N_3O_3Br + 2H_2O$: Ber. 33,7% C; 3,1% H; 13,1% N

Gef. 33,9% C; 3,5% H; 13,2% N

33,9% C; 3,3% H.

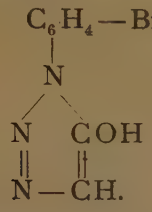
0,3345 Subst. verloren beim längeren Liegen im Exsikkator 0,0365 an Gewicht.

Ber. 11,2% H_2O

Gef. 10,9% H_2O.

Die Kristallwasserbestimmung ist nicht sehr zuverlässig, weil die Substanz beim Liegen im Exsikkator auch Kohlensäure abgibt.

1-Bromphenyl-5-oxy-1·2·3-triazol.



Die Bromphenylenolsäure verhält sich beim Erhitzen mit Wasser ebenso wie die Tolylenolsäure. Wenig unterhalb des Siedepunktes des Wassers findet lebhafte Gasentwickelung statt. Dabei ballt sich die in dem Wasser suspendierte Substanz zusammen und schwimmt als schaumige Masse auf der Flüssigkeit.

Das so erhaltene Oxytriazol wurde noch heiss abfiltriert, getrocknet und aus möglichst wenig Alkohol ohne zu starkes Erhitzen umkristallisiert.

Ausbeute 2,0 Oxytriazol aus 4,5 Enolsäure, berechnet 3,3.

Aus der Mutterlauge schieden sich beim Eindampfen noch 0,6 Bromanilid der Glykolsäure ab. Bei der Kohlensäureabspaltung war schwacher Isonitrilgeruch bemerkbar.

Das Bromphenyloxytriazol bildet kleine kubische, schwach gelbliche Kristalle, es ist in Alkohol sehr leicht löslich und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid starke Rotfärbung.

Schmelzpunkt: Bei 124° findet Zersetzung unter lebhafter Gasentwickelung statt.

Titration in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH (Indikator: Phenolphthaleïn).

0,1080 Subst. Verbr. 4,1 ccm. Ber. 4,5 ccm.

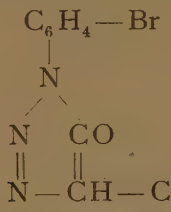
0,1407 Subst. gaben 0,2065 CO_2 und 0,0332 H_2O

0,1366 „ „ 21 ccm N (19° und 734 mm)

$C_8H_6N_3OBr$: Ber. 40,0% C; 2,5% H; 17,5% N

Gef. 40,0% C; 2,6% H; 17,4% N.

1-Bromphenyl-5-triazolon-4-karbonsäure.



Die Lösung des Dinatriumsalzes, welche man beim Verseifen von 5,0 Ketoester mit 3 Mol. NaOH erhielt, wurde mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt, wobei ein kristallinischer weisser Niederschlag entstand. Dieser wurde mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhielt man beim Verdunsten an der Luft die Ketosäure in gelblich weissen, drusenförmigen Kristallen. Diese wurden nach dem Waschen mit Alkohol und nach dem Trocknen über KOH (um die freie Salzsäure zu entfernen) in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser in fein kristallisiertem Zustand abgeschieden. Ausbeute 3,2, ber. 4,5.

Die so erhaltene Ketosäure besteht aus gelblich weissen Kristallnädelchen, welche bei 207—208° unter Gasentwickelung schmelzen. Sie färben sich dabei rotgelb, was wohl auf Zersetzung zurückzuführen ist.

Die Ketosäure ist löslich in Alkohol und Äther, sowie in verdünnter Sodalösung. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser tritt Zersetzung unter Gasentwickelung ein. Wenn man die Säure für sich erhitzt, so ist starker Isonitrilgeruch bemerkbar. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser getrübt. (Unterschied von der Enolsäure.)

Titration in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. KOH (Indikator: Phenolphthaleïn).

0,1607 Subst. verbr. 5,7 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH

Ber. für 1 basisch: 5,7 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Umlagerung: 0,0996 Subst. wurden in verdünnt alkoholischer Lösung mit 7 ccm (= 2 Mol.) $^1/_{10}$ norm. KOH versetzt, ein Überschuss von 3 ccm zugegeben und dann einige Zeit auf dem Wasserbad unter Abschluss gegen Kohlensäure erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Überschuss von KOH mit $^1/_{10}$ norm. HCl zurücktitriert.

Verbr. 3 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl. Ber. 3 ccm.

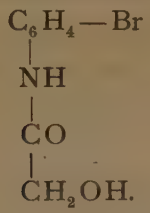
0,1336 Subst. gaben 0,1852 CO_2 und 0,0294 H_2O

0,1214 „ „ 17,1 ccm N (727 mm und 22°)

$C_9H_6N_3O_3Br$: Ber. 38,0% C; 2,1% H; 14,8% N

Gef. 37,8% C; 2,4% H; 15,2% N.

Glykolsäure-p-bromanilid.



2,0 Ketosäure wurden mit 200 ccm Wasser zum Kochen erhitzt. Bei ca. 80° begann lebhafte Gasentwickelung, welche, nachdem die Flüssigkeit zum Sieden gelangt war, völlig aufhörte. Dabei trat beinahe vollständige Lösung der Ketosäure ein. Die Flüssigkeit wurde heiss filtriert, auf dem Wasserbad etwas eingeengt und zum Erkalten beiseite gestellt. Aus dem Filtrat schieden sich schöne weisse, seideglänzende Kristallnadeln ab, welche aus heissem Wasser umkristallisiert wurden. Schm. P. 180°.

Ausbeute 1,1; berechnet 1,6.

0,1184 Subst. gaben 0,1822 CO_2 und 0,0373 H_2O

0,1093 „ „ 6,2 ccm N (731 mm und 21°)

$C_8H_8NO_2Br$: Ber. 41,7% C; 3,5% H; 6,1% N

Gef. 42,0% C; 3,5% H; 6,3% N.

Spaltung des Glykolsäure-p-bromanilids.

Das Anilid wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht und dann die erkaltete Lösung mit Natronlauge in schwachem Überschuss versetzt. Es schieden sich weisse Kristalle ab, welche aus Wasser umkristallisiert wurden.

Schm. P. 63° ist übereinstimmend mit dem in den Lehrbüchern[1]) angegebenen Schmelzpunkt des p-Bromanilins.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Chloroform trat starker Isonitritgeruch auf.

Der Gleichgewichtszustand zwischen den Tolyl- und Bromphenylenolsalzen und den entsprechenden Ketoestern in siedender alkoholischer Lösung.

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

a) Von den Enolsalzen ausgehend: 1,0 des Enolsalzes wurde gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol und diese Lösung 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann liess man durch Eintauchen in kaltes Wasser und fleissiges Umschütteln rasch erkalten, sammelte den ausgeschiedenen Ketoester möglichst quantitativ auf einem Filter und wusch ihn mit ganz wenig Alkohol aus. Nach dem Trocknen wurde er gewogen. Da man die Löslichkeit der Ketoester in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur durch einen Versuch bestimmt hatte, so konnte man aus der Summe der Gewichte des ausgeschiedenen und des in Lösung befindlichen Ketoesters die Menge des letzteren berechnen, welche in der siedenden alkoholischen Lösung vorhanden war.

b) Vom Ketoester ausgehend: 1,0 des Ketoesters wurde mit der äquivalenten Menge der Base in 30 ccm absolutem

[1]) Beilstein, Handb. der org. Chemie, Band 2, S. 316.

Alkohol 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und im übrigen die Bestimmung in derselben Weise ausgeführt, wie unter a) angegeben wurde.

Die durch diese Bestimmungen erhaltenen Zahlen der Gleichgewichtszustände zwischen Ketoester und Enolsalz in siedender alkoholischer Lösung erheben nicht den Anspruch auf quantitative Genauigkeit, sie sollen nur annähernd ein Bild geben von dem Verhältnis der Ketoester zu den Enolsalzen und von der enolisierenden Wirkung der betreffenden Basen.

Löslichkeit des Tolylketoesters in absolutem Alkohol bei 17°: 0,16 : 10,0.

Versuche mit den Salzen des Tolylenolesters.

Angewandte Menge des Salzes	Angewandte Alkoholmenge	Gewicht des erhaltenen Ketoesters
0,6 Anilinsalz . . .	15 ccm	0,4
1,0 Phenylhydrazinsalz	20 ccm	0,53
1,0 Benzidinsalz . . .	30 ccm	0,69
1,0 Tolidinsalz . . .	30 ccm	0,62
1,0 Dianisidinsalz . .	30 ccm	0,62

Versuche mit dem Tolylketoester und den entsprechenden freien Basen.

Gewicht des angewandten Ketoesters	Gewicht der angewandten Base	Angewandte Alkoholmenge	Gewicht des erhaltenen Ketoesters
2,0	0,75 Anilin	30 ccm	1,75
2,0	0,8 Phenylhydrazin	30 ccm	1,6
1,0	0,37 Benzidin	30 ccm	0,89
1,0	0,43 Tolidin	30 ccm	0,91
1,0	0,5 Dianisidin	30 ccm	0,91

Löslichkeit des Bromphenylketoesters in absolutem Alkohol bei 17°: 0,037 : 10,0.

Versuche mit den Salzen des Bromphenyl-enolesters.

Angewandte Menge des Salzes	Angewandte Alkoholmenge	Gewicht des erhaltenen Ketoesters
0,6 Anilinsalz . . .	30 ccm	0,45
1,0 Phenylhydrazinsalz	20 ccm	0,69
1,0 Benzidinsalz . . .	30 ccm	0,73

Versuche mit dem Bromphenylketoester und den entsprechenden freien Basen.

Gewicht des angewandten Ketoesters	Gewicht der angewandten Base	Angewandte Alkohol-menge	Gewicht des erhaltenen Ketoesters
2,0	0,5 Anilin	40 ccm	1,95
2,0	0,7 Phenylhydrazin	40 ccm	1,8
1,0	0,3 Benzidin	30 ccm	0,98

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgender

Gleichgewichtszustand zwischen Ketoester und Enolsalz in siedender alkoholischer Lösung.

	Tolyl		Bromphenyl	
Base	Vom Enolsalz ausgehend	Von Ketoester und Base ausgehend	Vom Enolsalz ausgehend	Von Ketoester und Base ausgehend
Anilin	91,8 % Ester 8,2 % Salz	87,5 % Ester 12,5 % Salz	97,4 % Ester 2,6 % Salz	97,5 % Ester 2,5 % Salz
Phenyl-hydrazin	76,2 % Ester 23,8 % Salz	80,0 % Ester 20,0 % Salz	92,9 % Ester 7,1 % Salz	90,0 % Ester 10,0 % Salz
Benzidin	94,5 % Ester 5,5 % Salz	89,0 % Ester 11,0 % Salz	94,5 % Ester 5,5 % Salz	98,0 % Ester 2,0 % Salz
Tolidin	88,6 % Ester 11,4 % Salz	91,0 % Ester 9,0 % Salz		
Dianisidin	92,6 % Ester 7,4 % Salz	91,0 % Ester 9,0 % Salz		

Die Prozente beziehen sich auf die bei jedem Versuch vorhandene Menge des Esters.

Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit der Enolester in die Ketoformen.

Die Umlagerung verläuft nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{ nat.} \frac{a}{a - x}.$$

In dieser Formel bedeutet a die zu Beginn des Versuchs vorhandene Menge des Enols; x diejenige Menge, welche nach Verlauf von t Minuten in Ketoester umgewandelt worden ist.

Die Titration ergibt die jeweils vorhandenen Enolmengen, also die Grösse $a - x$; der Anfangswert a ist der Titer zur Zeit o.

Die Zeit ist in Minuten gemessen, die zur Titration verwendete Natriumthiosulfatlösung war annähernd $^1/_{50}$ normal.

Unter der Bezeichnung 0,4343 k findet sich der aus Bequemlichkeitsgründen mit Briggschen Logarithmen nach der Gleichung:

$$0{,}4343\ k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a - x}$$

berechnete Wert.

Der aus den Einzelzahlen sich ergebende Mittelwert ist dann durch Multiplikation mit 2,3026 auf natürliche Logarithmen umgerechnet. Die so erhaltenen Zahlen finden sich unter k.

Tolylenolester.

1. Absoluter Alkohol.

v = 10. Temp. 25°.
Zur Titration je 10 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	48,0	
10	43,68	0,00409
20	39,83	0,00405
50	28,8	0,00414
90	20,98	0,00400
140	12,93	0,00406
210	6,68	0,00407
270	3,52	0,00420
330	1,9	0,00424

Mittel: 0,00410.
k = 0,00944.

2. Absoluter Alkohol.

v = 10. Temp. 0°.
Zur Titration je 10 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	37,2	
235	35,9	0,000066
435	34,8	0,000066
1335	29,5	0,000076
1900	26,25	0,000079
2780	22,30	0,000079
4220	17,56	0,000077

Mittel: 0,000074.
k = 0,0001705.

Bromphenylenolester.

1. Absoluter Alkohol.

v = 50. Temp. 25°.
Zur Titration je 50 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	31,7	
5	24,1	0,0230
15	15,7	0,0203
20	12,6	0,0200
25	10,1	0,0198
30	8,4	0,0190
35	6,3	0,0200
40	5,4	0,0192
50	3,3	0,0196

Mittel: 0,0201.
k = 0,0463.

2. Absoluter Alkohol.

v = 20. Temp. 0°.
Zur Titration je 20 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	41,25	
60	38,3	0,00053
130	36,25	0,00043
265	31,6	0,00043
345	29,48	0,00042
455	26,39	0,00042
1345	10,65	0,00043
1720	7,64	0,00043
2790	2,15	0,00046

Mittel: 0,00046.
k = 0,00106.

Tolylenolester.

3. Aceton.

v = 10. Temp. 25°.

Zur Titration je 10 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	43,4	
10	27,25	0,02021
15	21,50	0,02033
20	17,18	0,02012
25	13,6	0,02015
30	10,5	0,02054
35	7,95	0,0210
45	5,10	0,02066
60	2,60	0,02037

Mittel: 0,02042.

k = 0,0470.

4. Methylalkohol.

v = 10. Temp. 25°.

Zur Titration je 10 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	43,9	
20	39,7	0,00218
55	34,2	0,00197
145	22,9	0,00195
205	18,05	0,00188
265	13,04	0,00194
355	9,0	0,00193

Mittel: 0,00197.

k = 0,00454.

Bromphenylenolester.

3. Aceton.

v = 20. Temp. 25°.

Zur Titration je 20 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	18,1	
7	5,1	0,079
10	2,4	0,087
15	1,0	0,084
20	0,4	0,082
25	0,0	

Mittel: 0,083.

k = 0,19.

4. Methylalkohol.

v = 20. Temp. 25°.

Zur Titration je 20 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	42,1	
5	38,0	0,0089
10	33,7	0,0096
15	29,5	0,010
25	23,85	0,0098
35	18,75	0,010
45	14,90	0,010
65	9,5	0,0099
95	5,25	0,0095

Mittel: 0,0098.

k = 0,0226.

Tolylenolester.

5. Wasser.

v = 144,5. Temp. 50°.

Zur Titration je 100 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	34,6	
25	33,8	0,000406
60	32,75	0,000398
120	31,22	0,000388
240	18,7	0,001113
300	16,95	0,001033
360	16,50	0,000893
420	15,90	0,000804

Anfangsgeschwindigkeit 0,000397.

k = 0,000914.

Bromphenylenolester.

5. Wasser.

v = 347,0. Temp. 50°.

Zur Titration je 200 ccm verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	28,8	
15	28,03	0,000785
45	26,08	0,000957
100	24,9	0,000631
200	21,25	0,000660
265	18,85	0,000694
320	17,55	0,000672
380	15,40	0,000715

Vergleichende Übersicht der Umlagerungsgeschwindigkeiten von Phenyl-, Tolyl- und Bromphenylenolester.

	Phenyl	Tolyl	Bromphenyl
Absol. Alkohol 0°	0,00018	0,00017	0,00106
„ „ 25°	0,01017	0,00944	0,0463
Methylalkohol 25°	0,00529	0,00454	0,0226
Aceton 25°	0,0527	0,0470	0,19
Wasser 50°	0,00126	0,000914	

Um besser übersehen zu können, ob der spezifische Einfluss der Lösungsmittel auf die Umlagerungsgeschwindigkeit der drei Enole ein gleicher ist, sind in der folgenden

Tabelle die Zahlen so umgerechnet, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit in Alkohol bei $25^0 = 1$ gesetzt ist.

	Phenyl	Tolyl	Bromphenyl
Absol. Alkohol 0^0	0,0177	0,0180	0,0229
„ „ 25^0	1	1	1
Methylalkohol 25^0	0,520	0,481	0,488
Aceton 25^0	5,18	4,97	4,1
Wasser 50^0	0,124	0,096	

Es geht daraus hervor, dass bei allen drei Verbindungen die Umlagerung in Methylalkohol ziemlich genau $^1/_2$ mal so schnell verläuft als in Äthylalkohol; in Aceton ist sie 4—5 mal rascher. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Isomerisation ist, wie aus den Zahlen hervorgeht, ein annähernd gleich grosser. Bei 0^0 verläuft die Umlagerung in Äthylalkohol nur etwa $^1/_{50}$ mal so schnell als bei 25^0.

Um anderseits besser beurteilen zu können, inwiefern die Umlagerungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln durch die Substitution in der Phenylgruppe beeinflusst wird, sind in der folgenden Tabelle die Geschwindigkeitskonstanten des Phenyloxytriazolkarbonsäureesters gleich 1 gesetzt.

	Phenyl	Tolyl	Bromphenyl
Absol. Alkohol 0^0	1	0,95	5,9
„ „ 25^0	1	0,93	4,6
Methylalkohol 25^0	1	0,87	4,2
Aceton 25^0	1	0,89	3,5
Wasser 50^0	1	0,73	

Ersatz von Wasserstoff durch Methyl verlangsamt also die Umlagerung ungefähr um das 0,8—0,9fache, Ersatz durch Brom erhöht sie auf den 4—6fachen Wert.

Bestimmung der Leitfähigkeit der Enolester.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde frisch hergestellter und sorgfältigst ausgewaschener Enolester mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt und in der bei 25° annähernd gesättigten Lösung die Gehaltsbestimmung durch Titration nach der früher beschriebenen jodometrischen Methode ausgeführt.

Um die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu bestimmen, wurde beim Tolylester die Leitfähigkeitsbestimmung mit dem Natriumsalz ausgeführt. Aus dieser ergibt sich nach Ostwald[1]) das $\mu\infty$ des Natriumsalzes und daraus das $\mu\infty$ des freien Enols durch Substraktion der Leitfähigkeit des Naions und Addition der Leitfähigkeit des Hions.

Beim Bromphenylenolester konnte auf diese Messung verzichtet werden, denn bei einem so grossen Molekül, wie es hier vorliegt, verursacht Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Brom keine irgendwie in Betracht kommende Änderung der Leitfähigkeit des Anions.[2])

Für den Phenylester hatte sich nach der Bestimmung von O. Dimroth $\mu\infty = 371$ ergeben; für den Tolylester berechnet sich nach den im folgenden mitgeteilten Zahlen $\mu\infty = 370$. Für den Bromphenylester wurde $\mu\infty = 371$ angenommen.

Es ergibt sich für Tolylenolester $100\,k = 1{,}0$, für den Bromphenylester $= 2{,}0$, während Phenylenolester den Wert 1,5 geliefert hatte.

Man kann also mit Bezug auf die obige Tabelle sagen, dass die Geschwindigkeit der Ketisierung um so grösser, also das Enol um so unbeständiger wird, je grösser die Acidität desselben ist.

---

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch S. 414.

[2]) Vergl. Ostwald, Allg. Chemie II. 1. S. 680.

I. Tolyloxytriazolkarbonsäureester.

1. Natriumsalz.

Temp. 25°.

v	μ	$\mu\infty$
16	57,4	
32	61,45	
64	64,4	
128	66,4	74,4
256	67,9	73,9
512	70,1	74,1
1024	71,7	74,2

Mittel: 74,2

Daraus $\mu\infty$ der Säure $= 74{,}2 - 51 + 347 = 370{,}2$.

2. Enolester.

Temp. 25°. $\mu\infty = 370$.

v	μ	α	100 k
173,5	265,7	0,718	1,05
347	301,5	0,815	1,03
694	326,0	0,881	0,94

Mittel: 100 k = 1,0

II. Bromphenyloxytriazolkarbonsäureester.

Enolester $\mu\infty = 371$.

Temp. 25°.

v	μ	α	100 k
420,3	335	0,903	2,00
840,6	351,7	0,948	2,06
1681,2	359,9	0,970	1,9

Mittel: 100 k = 2,0

III. Phenyloxytriazolkarbonsäureester.

(Zum Vergleich.)

Temp. 25°.

v	μ	α	100 k
148,4		0,756	1,58
296,8		0,842	1,51
593,6		0,901	1,39
1187,2		0,933	1,1

Mittel: 100 k = 1,5

Dissociationskonstanten einiger organ. Säuren.

Benzoesäure 0,0060; Monochloressigsäure 0,155; Dichloressigsäure 5,14; Dibromgallussäure 1,21; Maleinsäure 1,17.

Inhalts-Übersicht.

Theoretischer Teil.

Seite

Einleitung 7
Einfluss der Substitution auf desmotrope Verbindungen 8
Eigenschaften des Kondensationsprodukts von Diazobenzolimid mit Malonsäureester 12
Kondensation von Diazotolyl- resp. Bromdiazobenzolimid mit Malonsäureester 14
Umlagerung der Enolester in Ketoester in Lösungsmitteln 17
Einfluss der Lösungsmittel auf die Umlagerung desmotroper Verbindungen 19
Salze der Enolester 21
Methylierung und Benzoylierung der Enolester 24
Verseifung der Ketoester 25
Spaltung der Enolsäuren mit Wasser 26
Spaltung der Ketosäuren mit Wasser 27

Experimenteller Teil.

Diazotolylimid 29
Kondensation von Diazotolylimid mit Malonsäureester 30
1-Tolyl-5-triazolon-4-karbonsäureäthylester 31
1-Tolyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäureäthylester 32
Salze des Tolylenolesters 35
Einwirkung von Basen auf den Tolylketoester 40
Methylierung des Tolylenolesters 41
Benzoylierung des Tolylenolesters 42
Verseifung des Tolylketoesters 43
1-Tolyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäure 44
1-Tolyl-5-oxy-1·2·3-triazol 46
1-Tolyl-5-triazolon-4-karbonsäure 47
Glykolsäure-p-toluid 48
Kondensation von Bromdiazobenzolimid mit Malonsäureester 49

1-Bromphenyl-5-triazolon-4-karbonsäureäthylester 50
1-Bromphenyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäureäthylester 51
Salze des Bromphenylenolesters 54
Einwirkung von Basen auf Bromphenylketoester 58
Methylierung des Bromphenylenolesters 59
Benzoylierung des Bromphenylenolesters 60
Verseifung des Bromphenylketoesters 61
1-Bromphenyl-5-oxy-1·2·3-triazol-4-karbonsäure 61
1-Bromphenyl-5-oxy-1·2·3-triazol 63
1-Bromphenyl-5-triazolon-4-karbonsäure 64
Glykolsäure-p-bromanilid 65
Gleichgewichtszustand der Enolsalze in siedender alkoholischer Lösung 66
Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit von Enol- in Ketoester in verschiedenen Lösungsmitteln 70
Bestimmung der Leitfähigkeit der Enolester 75